



UNIVERSITÀ DI PISA
FACOLTÀ DI INGEGNERIA
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA

Tesi di Laurea Specialistica in Ingegneria Chimica

Modifica di argille con miscele di tensioattivi

Candidato

Simoncelli Nico

Relatori

Prof. Pier Luigi Magagnini

Dott.ssa Sara Filippi

Controrelatore

Prof. Andrea Lazzeri

Anno Accademico 2008/2009

Particolari ringraziamenti vanno a tutte quelle persone con cui ho passato il tempo durante la tesi, tra cui:

- *Prof. Magagnini e la Dott.ssa Sara Filippi per l'affetto dimostratomi in questi mesi di tirocinio e per il supporto di stesura della tesi.*
- *Ringrazio anche Prof.Paci, Prof. Polacco,Ugo, Cristiano, Dario.*

INDICE

	Pag
1. INTRODUZIONE	5
1.1 I nanocompositi	5
1.1.1 Struttura delle argille	5
1.1.2 Modifica dell'argilla	7
1.1.3 Struttura dei nanocompositi	8
1.1.4 Proprietà dei nanocompositi	10
1.1.5 Metodi di preparazione	13
1.1.6 Tecniche di caratterizzazione dei nanocompositi	14
1.2 Nanocompositi a matrice polimerica	17
1.2.1 Generalità	17
1.2.1.1 Preparazione di nanocompositi PE/argilla in soluzione	20
1.2.1.2 Preparazione di nanocompositi PE/argilla per polimerizzazione in situ	22
1.2.1.3 Modificazione non convenzionale dell'argilla	23
1.2.1.4 Effetti dell'uso di compatibilizzanti	26
1.3 Obiettivi della tesi	44
2. MATERIALI E TECNICHE SPERIMENTALI	47
2.1 Le argille	47
2.2 I Polimeri	49
2.3 I Tensioattivi	50
2.4 Tecniche sperimentali e apparecchiature	51
2.4.1 Preparazione dei nanocompositi	51
2.4.2 Tecniche di caratterizzazione	53
2.4.3 Modifica delle argille	54

3 RISULTATI E DISCUSSIONE	55
3.1 Determinazione del CEC delle argille sodiche	55
3.2 Modifica delle argille sodiche	56
3.2.1 Modifica delle argille con Ethoquad O/12	58
3.2.2 Modifica delle argille con Arquad HC	62
3.2.3 Modifica delle argille con Arquad HT-50	67
3.2.4 Modifica delle argille con miscele di Arquad HC ed Ethoquad O/12	69
3.3 Nanocompositi a base di copolimeri dell'Etilene preparati per miscelazione nel fuso.	74
3.3.1 Nanocompositi a base di EVA	74
3.4 Nanocompositi a base di copolimeri etilenici preparati per fusione statica di miscele di polveri di polimero e argilla.	80
3.5 Struttura e morfologia dei nanocompositi Nylon-6/Cloisite 30B. Effetto delle condizioni usate per la loro preparazione.	88
4 CONCLUSIONI	105
Bibliografia	108

1. INTRODUZIONE

1.1 I nanocompositi

I nanocompositi polimerici rappresentano una nuova classe di materiali alternativa ai materiali compositi tradizionali [1 e 2].

Sono caratterizzati dalla presenza di cariche inorganiche, aventi almeno una dimensione dell'ordine del nanometro, disperse all'interno della matrice polimerica. Le dimensioni e l'elevata anisometria della fase dispersa permettono di ottenere una elevata superficie di interazione interfacciale polimero-argilla anche per piccole quantità di carica. Ciò consente di ottenere un consistente miglioramento di alcune delle proprietà del composito, in particolare le proprietà meccaniche, la resistenza alla fiamma, l'impermeabilità ai gas (come ossigeno e vapor d'acqua), ecc. Questo miglioramento avviene con piccole percentuali di carica (3-5%), mentre per ottenere buone proprietà termiche e meccaniche in un composito tradizionale sono necessarie quantità della fase dispersa superiori al 30% .

1.1.1 Struttura delle argille

I silicati lamellari sono le nanocariche più comunemente usate. Essi appartengono alla famiglia strutturale dei fillosilicati, tra i quali possiamo citare la *montmorillonite*, la *ectorite* e la *saponite*.

La struttura cristallina è costituita da due strati di silice (SiO_4^{4-}) coordinata tetraedricamente, fusi su uno strato centrale di ossido di alluminio (Al^{3+}) o magnesio coordinato ottaedricamente (Figura 1.1).

I tre strati costituiscono una lamella che ha uno spessore di circa 1 nm, mentre le dimensioni laterali possono variare da 300 angstrom a diversi micron a seconda del silicato.

Le diverse lamelle si organizzano a formare pacchetti con struttura regolare ed interspazi, chiamati “gallerie”, con altezza costante. La somma di tale altezza e dello spessore della lamella è detta “distanza basale” ed è di solito indicata con **d**. I pacchetti di lamelle, detti “cristalliti” o “particelle primarie” o “tattoidi” (Figura 1.2), che hanno spessore di qualche decina di nm, si uniscono per dare origine ad “aggregati”.

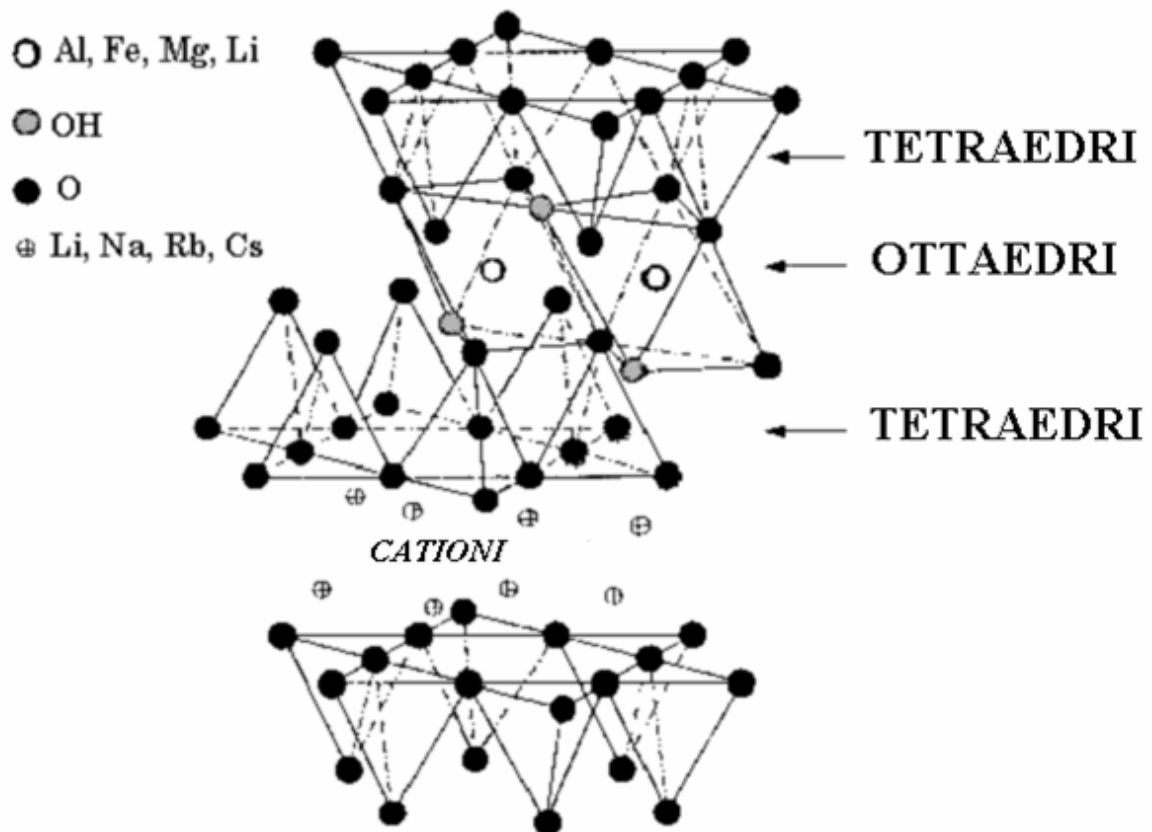


Figura 1.1: Struttura molecolare della montmorillonite.

All'interno delle gallerie sono presenti dei cationi, che controbilanciano la carica negativa della superficie delle lamelle, originata dalla sostituzione di alcuni atomi di silicio (Si^{4+}) con atomi di alluminio (Al^{3+}) negli strati tetraedrici, oppure di alcuni atomi di alluminio (Al^{3+}) con atomi di magnesio (Mg^{2+}) o di calcio (Ca^{2+}) negli strati ottaedrici. Tali cationi, a più bassa valenza, sono generalmente rappresentati da ioni di Na^+ , talvolta sostituiti da ioni K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} etc.

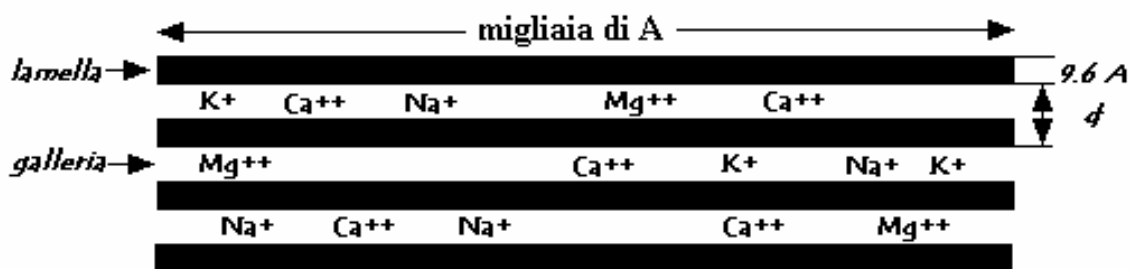


Figura 1.2: Schema di tattoide (pacchetto di lamelle di silicato).

La concentrazione di questi ioni positivi, che possono essere scambiati con altri ioni contenuti nel mezzo col quale l'argilla può essere messa in contatto, si misura in milliequivalenti per unità di peso dell'argilla (di solito 100g) ed è indicata come CEC (cation exchange capacity). Il silicato

lamellare più comunemente usato è la montmorillonite perché rispetto alle altre argille, come ad esempio la saponite e la ectorite, ha un elevato CEC e una elevata distanza basale.

TIPOLOGIA ARGILLA	CEC (meq/100g)	DIMENSIONI TIPICHE DELLE PARTICELLE (Å)
<i>Hectorite</i>	55	460
<i>Saponite</i>	100	1650
<i>Montmorillonite</i>	119	2180
<i>Mica sintetica</i> <i>Na⁺</i>	119	12300

La lunghezza delle particelle è stata ricavata da osservazioni al TEM.

1.1.2 Modifica dell'argilla:

Le argille sodiche sono idrofile (cioè rigonfiano in presenza di acqua) e sono poco compatibili con la maggior parte dei polimeri organici, in particolare con le poliolefine che sono invece altamente idrofobe. Tuttavia è possibile modificare la superficie dell'argilla (schema in Figura 1.3) sostituendo gli ioni Na^+ , mediante scambio ionico per trattamento con un adatto tensioattivo organico, ad esempio con ioni ammonio quaternario, contenenti una o più catene idrocarburiche lunghe.

Come abbiamo detto, ogni argilla è caratterizzata da una capacità di scambio cationico (CEC) che esprime la quantità di cationi che può essere sostituita.

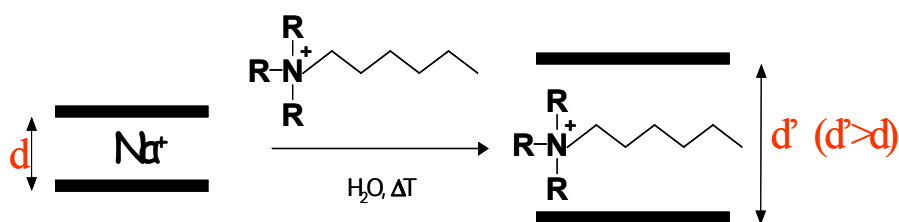


Figura 1.3: Schema di modifica della superficie dell'argilla.

Le catene idrocarburiche degli ioni alchilammonio si dispongono all'interno delle gallerie del silicato in vari modi a seconda della densità di carica dell'argilla e della struttura chimica degli ioni stessi, come indicato in Figura 1.4.

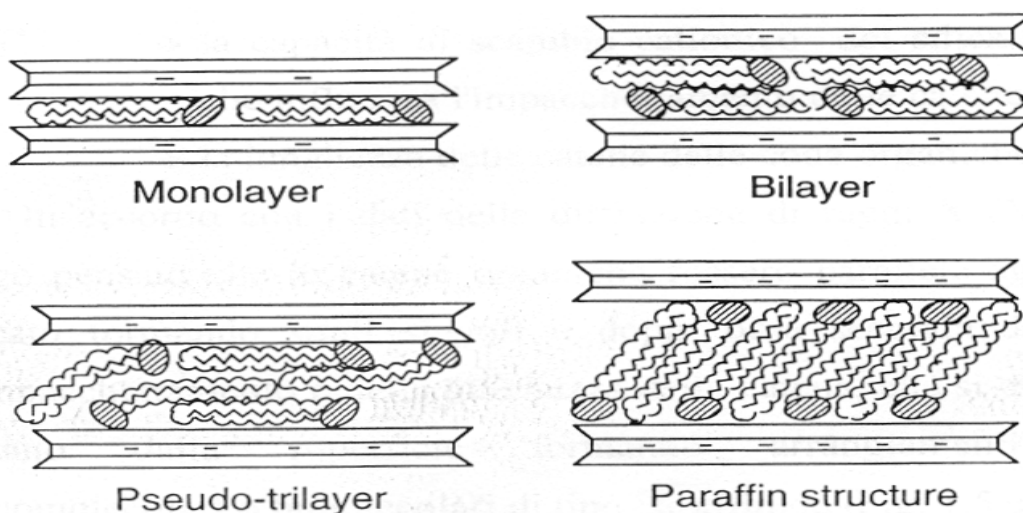


Figura 1.4: Possibili organizzazioni dei gruppi alchilici nelle gallerie dell'argilla.

L'introduzione di cationi ammonio quaternario, molto più voluminosi degli ioni Na^+ , porta ad un forte aumento della distanza tra le lamelle e ad una diminuzione della polarità dell'argilla per la presenza di lunghe catene alchiliche, rendendo in questo modo l'argilla più compatibile con i polimeri organici.

In generale, quanto più il radicale alchilico è lungo ed elevata è la densità di carica dell'argilla, tanto maggiore risulta la distanza tra le lamelle. Allo stesso modo si può aumentare la polarità del polimero aggraffando sulla catena gruppi funzionali, come ad esempio quelli derivati da anidride maleica, acido acrilico, ecc.

La miscelazione ottimale del polimero con l'argilla infatti è possibile solo se la matrice polimerica, che normalmente è poco polare, riesce a penetrare all'interno degli spazi interlamellari dell'argilla, e ciò è possibile solo se la polarità della superficie di questa ultima è stata sufficientemente ridotta attraverso lo scambio ionico con tensioattivi organici.

1.1.3 Struttura dei nanocompositi

Un silicato lamellare, come già detto, è costituito da lamelle dello spessore di circa 1 nm e con un elevato rapporto di forma (100-1000). Piccole percentuali in peso di silicato lamellare adeguatamente disperso nella matrice polimerica consentono di ottenere un'area superficiale di interazione polimero-filler molto più grande rispetto a quella ottenibile con i tradizionali filler.

In linea di principio, in base alla forza delle interazioni interfacciali tra la matrice polimerica ed il silicato lamellare (modificato o no) possiamo ottenere, come mostrato in Figura 1.5, due tipologie principali di nanocompositi: intercalati ed esfoliati

Nei primi le singole molecole di polimero si insinuano tra i piani cristallini del fillosilicato. In questo modo gli strati del filler vengono allontanati (generalmente 1-4 nm), ma il silicato mantiene una struttura regolare a strati.

La morfologia finale è quella di un composito in cui la struttura cristallina dell'argilla è sempre presente e la carica non è completamente dispersa nella matrice polimerica.

Nei nanocompositi esfoliati invece la penetrazione delle molecole di polimero è molto più estesa. Infatti la distanza tra le lamelle aumenta con conseguente annullamento delle interazioni, che porta ad un elevato grado di delaminazione con conseguente completa dispersione delle singole lamelle all'interno della matrice polimerica.

Tale morfologia, che si realizza quando esiste una buona compatibilità tra polimero e argilla, è quella che garantisce il massimo incremento prestazionale.

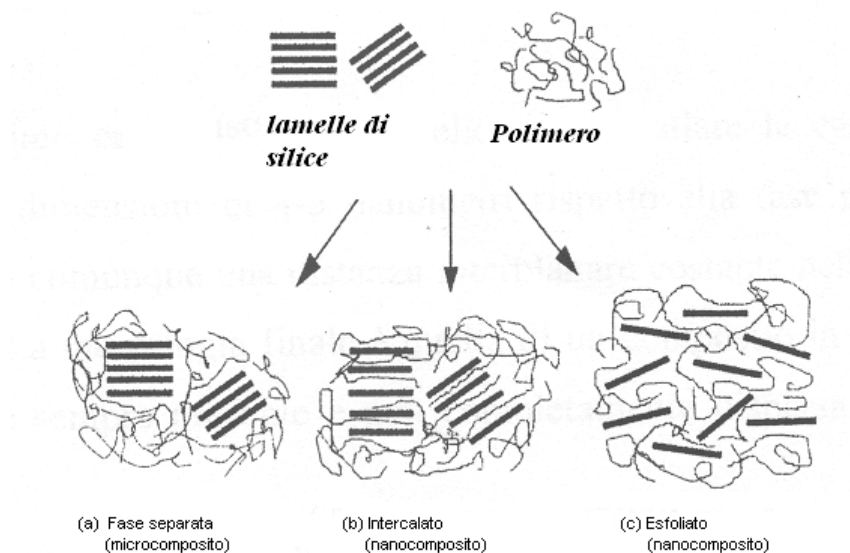


Figura 1.5: Le tre possibili strutture dei compositi polimero/argilla.

Dalla Figura 1.5 si nota chiaramente come il grado di delaminazione delle lamelle dell'argilla all'interno della matrice polimerica aumenti nel passare da una fase separata ad una struttura intercalata ed esfoliata. La fase separata è caratteristica di un composito tradizionale, mentre le altre sono quelle tipiche dei nanocompositi.

Nella maggior parte dei casi, però, non si ritrova una struttura perfettamente esfoliata o perfettamente intercalata, ma una struttura rappresentata da una situazione mista intercalata/esfoliata. Questa struttura comprende sia lamine singole di argilla (completamente esfoliate) sia pacchetti di lamelle intercalati, caratterizzati da ordine strutturale a strati. All'aumentare della concentrazione di argilla il rapporto tra la nanocarica intercalata e quella esfoliata cresce a favore della prima.

1.1.4 Proprietà dei nanocompositi

I nanocompositi presentano dei miglioramenti molto interessanti rispetto ai compositi tradizionali sia dal punto di vista delle proprietà meccaniche, sia dal punto di vista delle proprietà funzionali, ad esempio, delle proprietà ottiche e di barriera.

I vantaggi di un nanocomposito, rispetto ad un polimero con cariche micrometriche, furono dimostrati per la prima volta in Giappone da un gruppo di ricercatori del Toyota Research Center. Essi realizzarono un sistema nanocomposito a matrice nylon-6 caricato con montmorillonite e riscontrarono un miglioramento straordinario di tutte le proprietà: aumento del modulo elastico e della resistenza a trazione, riduzione del coefficiente d'espansione termica, riduzione della permeabilità, aumento della resistenza all'impatto.

Oltre ad un generale aumento di tutte le prestazioni, è interessante notare come l'aumento della resistenza a trazione e del modulo non siano accompagnate da una diminuzione della resistenza all'impatto, come generalmente accade nei polimeri caricati. E' significativa inoltre la riscontrata riduzione della permeabilità all'acqua, che rende possibile l'utilizzo del nanocomposito nella produzione delle pellicole per il confezionamento.

L'aumento del modulo, l'invariata tenacità, la diminuzione del coefficiente d'espansione termica e della permeabilità ai gas e l'aumentata resistenza ai solventi sono stati rilevati anche per nanocompositi ottenuti da altri polimeri e con tecniche di preparazione diverse e sembrano dunque vantaggi intrinseci della morfologia tipica di questi materiali.

La proprietà barriera dei nanocompositi, legata all'impermeabilità delle argille, è dovuta alla "tortuosità" del percorso che una molecola di permeante deve compiere per attraversare un nanocomposito (Figura 1.6).

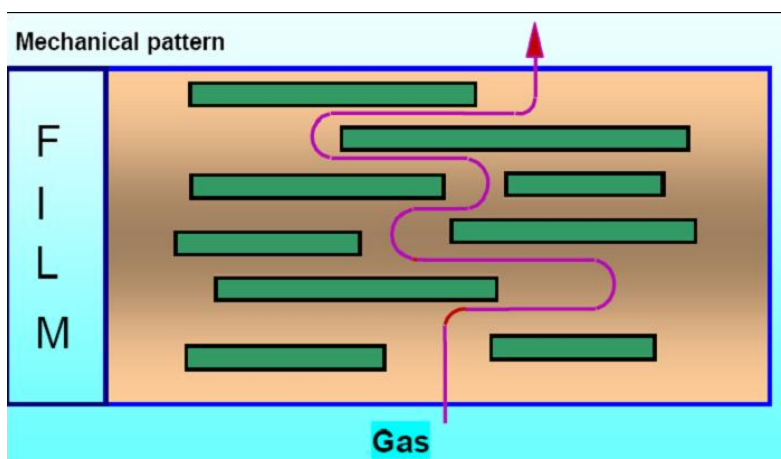


Figura 1.6: La bassa permeabilità è dovuta alla tortuosità del percorso che una molecola di gas permeante deve compiere.

In un film nanocomposito, se si è avuta la delaminazione dell'argilla, la lunghezza d'onda della luce è maggiore dello spessore delle lamine e il film risulta trasparente. La possibilità di realizzare film

trasparenti e a bassa permeabilità apre nuove prospettive nel campo dell'imbottigliamento e dell'imballaggio.

Dal punto di vista termico i nanocompositi mostrano un aumento della stabilità termica e della resistenza alla fiamma. Quest'ultima proprietà è dovuta ad una ridotta velocità di trasmissione del calore durante la combustione ed alla formazione di un guscio di materiale inorganico sulla superficie dell'oggetto, per accumulo delle particelle di silicato, che ostacola lo sviluppo dei prodotti di pirolisi del polimero.

Blumstein fu il primo a osservare la dipendenza della stabilità termica al variare della percentuale di argilla nel nanocomposito. Infatti egli mostrò come la stabilità termica risultava migliorata quando il PMMA veniva intercalato nelle gallerie dell'argilla. Blumstein ipotizzò che questa stabilità avesse origine non solo a causa della diversa struttura che si era formata, ma fosse dovuta anche al confinamento del polimero all'interno delle gallerie con la conseguente riduzione della mobilità molecolare.

La resistenza alla fiamma viene normalmente studiata avvalendosi di due tecniche: l'analisi termogravimetrica e il calorimetro a cono. Zanetti e altri collaboratori hanno notato che nella combustione in aria c'è un certo ritardo nella perdita di peso, rispetto al polimero non intercalato e sono giunti alla conclusione che il meccanismo di degradazione termica sia lo stesso, ma ostacolato e rallentato dall'effetto barriera generato dalla presenza dell'argilla; la quantità di calore sprigionata è infatti la stessa in entrambi i casi. Questi risultati sono in accordo con la spiegazione data da Gilman e altri, secondo la quale l'argilla agisce da isolante termico e contemporaneamente da barriera nei confronti dei prodotti volatili, generati dalla termossidazione. Tale effetto barriera inoltre aumenta durante il processo di combustione in seguito ad un riarrangiamento del reticolo del silicato sulla superficie.



Figura 1.7: Resistenza alla fiamma del nanocomposito con 5% Nanofil®5.

Nella Tabella 1.1 seguente sono riportati alcuni valori delle proprietà meccaniche più significative di un nanocomposito a base di Nylon-6, per percentuali diverse di montmorillonite (MMT).

Tabella 1.1: Proprietà di nanocompositi a base di Nylon-6 per contenuti diversi di MMT.

% MMT	Modulo elastico (GPa)	Carico di snervamento (MPa)	Allungamento a rottura (%)	Forza di impatto Izod (J/m)
0	2.82	69.2	28	36.0
3.2	3.65	78.9	11	32.3
6.4	4.92	83.6	4.8	32.0

1.1.5 Metodi di preparazione:

Esistono diverse metodologie per preparare nanocompositi polimero/silicato lamellare. Attualmente le tecniche più usate sono:

- Intercalazione del polimero da soluzione
- Polimerizzazione in situ
- Intercalazione diretta del polimero fuso.

La prima tecnica consiste nel disperdere l'argilla organomodificata in un solvente nel quale anche il polimero sia solubile, come schematizzato in Figura 1.8. La miscela, che viene agitata per un tempo sufficientemente lungo (in genere delle ore), viene poi sottoposta ad evaporazione sottovuoto, oppure precipitata in un non-solvente, per rimuovere il solvente ottenendo, idealmente, il nanocomposito con la nanocarica esfoliata.

Da un punto di vista termodinamico si verifica una diminuzione dell'entropia dovuta al confinamento del polimero tra le lamine. Diminuzione che è tuttavia compensata dal guadagno entropico causato dal desorbimento di un grande numero di molecole di solvente che sono state precedentemente adsorbite.

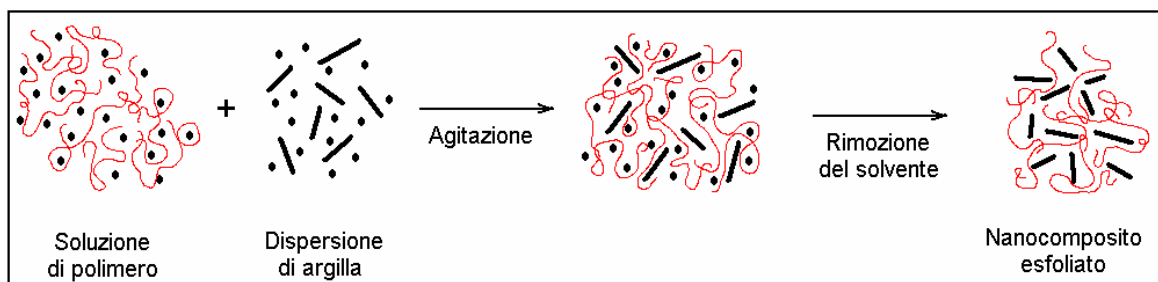


Figura 1.8: Schema della preparazione di un nanocomposito mediante miscelazione in soluzione.

La polimerizzazione in situ prevede invece l'adsorbimento del monomero liquido o di una soluzione del monomero negli spazi interlamellari dell'argilla, come mostrato in Figura 1.9, in modo tale che la polimerizzazione avvenga direttamente tra le lamelle intercalate.

La reazione può essere attivata sia con calore che con la diffusione di un opportuno iniziatore organico o di un catalizzatore fissato per scambio ionico all'interno dell'interstrato prima del processo di adsorbimento del monomero.

È il monomero stesso a distanziare le lamelle del silicato la cui distanza aumenta ulteriormente con la polimerizzazione sino ad ottenere un sistema completamente esfoliato.

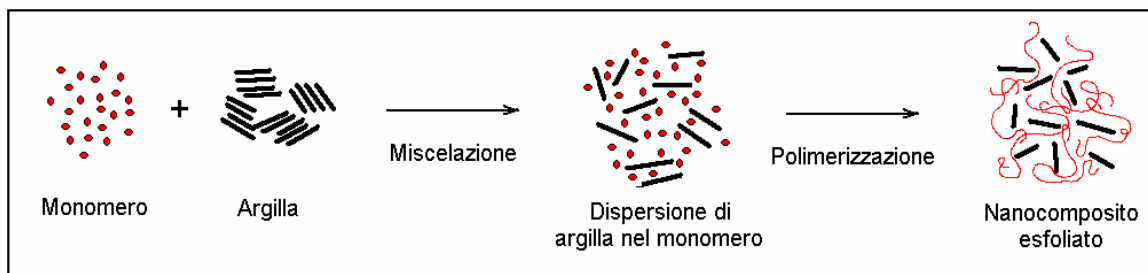


Figura 1.9: Schema della preparazione di un nanocomposito mediante polimerizzazione in situ.

La terza e ultima tecnica implica la ricottura, statica o sotto agitazione, di una miscela di polimero e argilla modificata ad una temperatura superiore al punto di rammollimento o di fusione del polimero.

Questo metodo presenta il vantaggio, rispetto alle due tecniche sopra descritte, di non richiedere l'uso di solventi e di essere compatibile con i processi industriali comunemente usati per la trasformazione dei polimeri, come l'estrusione e lo stampaggio ad iniezione.

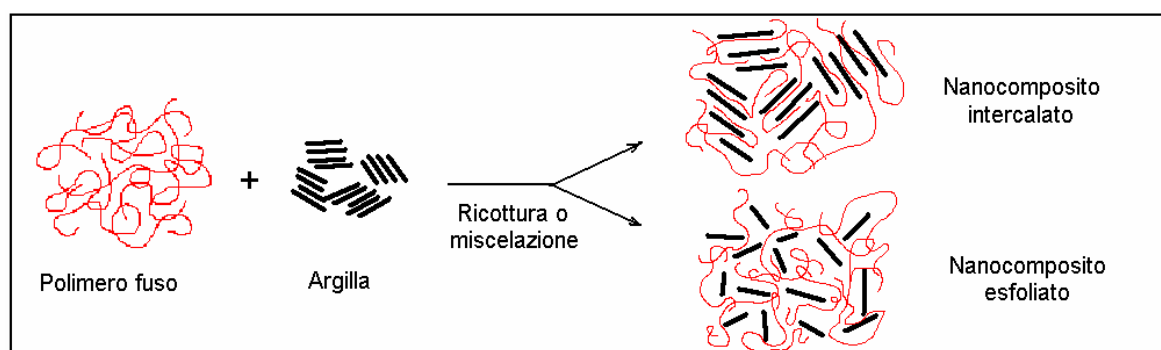


Figura 1.10: Schema della preparazione di un nanocomposito per miscelazione nel polimero fuso.

1.1.6 Tecniche di caratterizzazione dei nanocompositi

Per caratterizzare la morfologia dei materiali nanocompositi vengono prevalentemente utilizzate due tecniche complementari: l'analisi WAXD e la microscopia elettronica a trasmissione (TEM). L'analisi WAXD permette di determinare la struttura del nanocomposito (intercalato, esfoliato) attraverso la determinazione della presenza, o meno, e della posizione angolare ed intensità del picco di diffrazione basale del silicato.

In generale l'intercalazione di un polimero nelle gallerie dell'argilla comporta un aumento della spaziatura "d", rilevato attraverso lo spostamento del picco di diffrazione basale del silicato verso valori dell'angolo " θ " più bassi (vedi Figura 1.11).

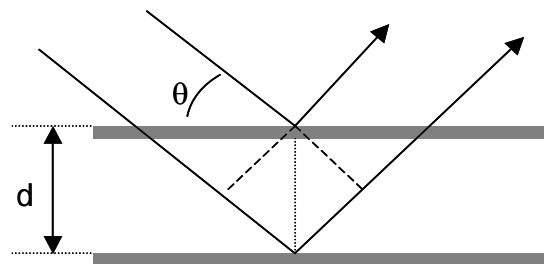


Figura 1.11: Angolo e spazio fra gli strati sono legati attraverso la legge di Bragg $\lambda = 2d \sin\theta$. λ corrisponde alla lunghezza d'onda della radiazione X usata nell'esperimento di diffrazione, d è lo spazio fra i piani del reticolo e θ è l'angolo di diffrazione misurato.

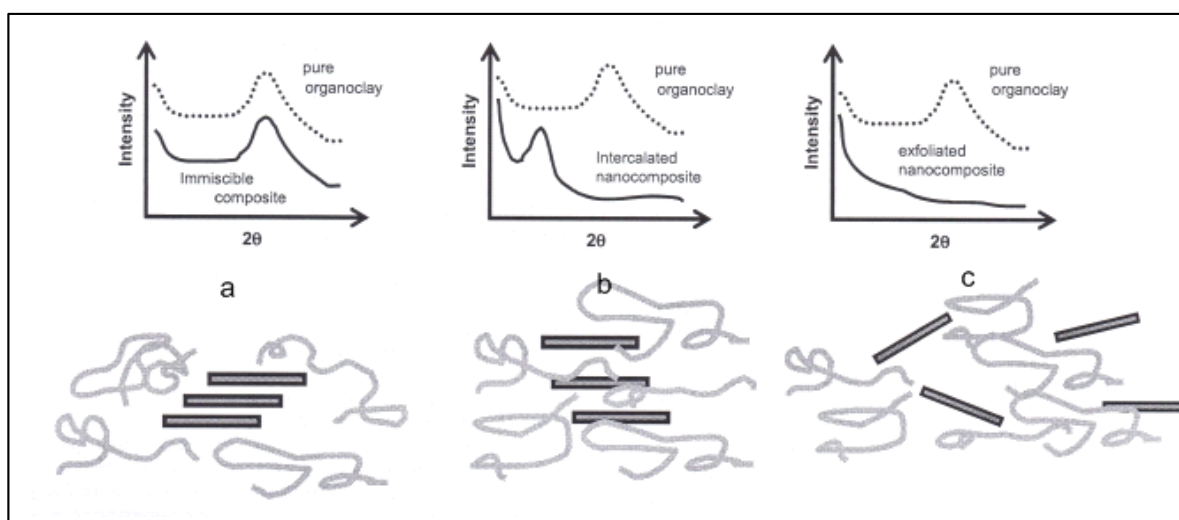
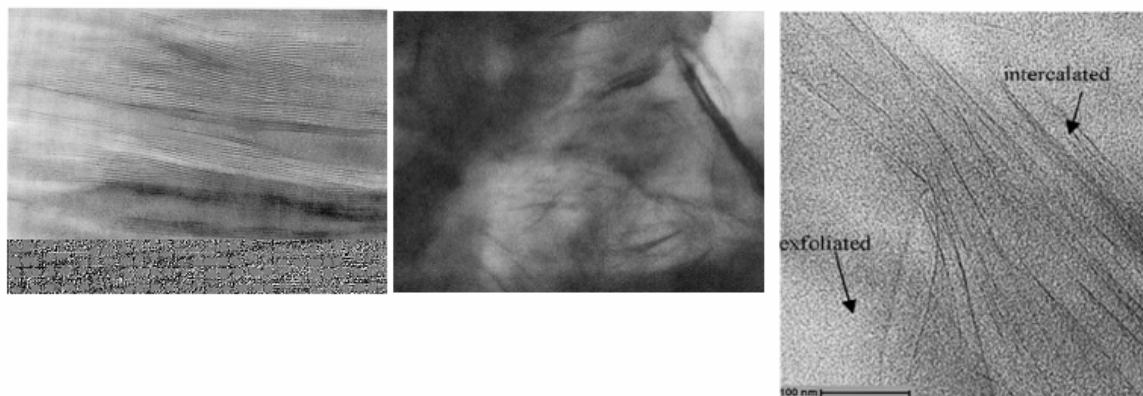


Figura 1.12: XRD di un a) microcompositi, b) nanocomposito intercalato, c) nanocomposito esfoliato.

La completa delaminazione del silicato comporta invece la scomparsa del picco di diffrazione come mostrato in Figura 1.12. La forma e l'intensità del picco possono fornire ulteriori informazioni sul grado di ordine e la regolarità nella spaziatura delle lamelle. Nonostante la potenzialità di questa tecnica, l'analisi WAXD non è in grado di fornire informazioni relative alla distribuzione spaziale del silicato nella matrice polimerica o alla morfologia di strutture ibride (intercalate ed esfoliate). L'analisi morfologica può essere completata utilizzando la microscopia TEM che consente di ottenere informazioni visuali dirette sulla morfologia, sulla distribuzione spaziale delle varie fasi e sulla presenza di difetti strutturali. In Figura 1.13 riportiamo due micrografie che mostrano un nacomposito intercalato ed uno esfoliato e intercalato/esfoliato.



*Figura 1.13: Micrografie TEM di un nanocomposito intercalato (foto a sinistra),
esfoliato (foto centro), intercalato/esfoliato (foto destra).*

1.2 NANOCOMPOSITI A MATRICE POLIETILENICA

1.2.1 Generalità

L'interesse emerso negli ultimi anni per i nanocompositi a matrice poliolefinica deriva dal fatto che i materiali ottenibili presentano promettenti proprietà per impieghi nel settore dei film per imballaggi e dei prodotti stampati ed estrusi. Il polietilene è il polimero più prodotto al mondo nonostante sia stato sviluppato industrialmente in ritardo rispetto ad altri materiali polimerici. Il monomero del polietilene ha una struttura semplice ma la sua versatilità rispetto alle tecniche di polimerizzazione dà luogo a materiali con uno spettro di proprietà e di applicazioni piuttosto ampio. I più importanti tipi di polietilene sono quello a bassa densità (LDPE), quello ad alta densità (HDPE) e quello a bassa densità lineare (LLDPE). Le strutture delle tipologie di polietilene sopracitate sono mostrate di seguito.

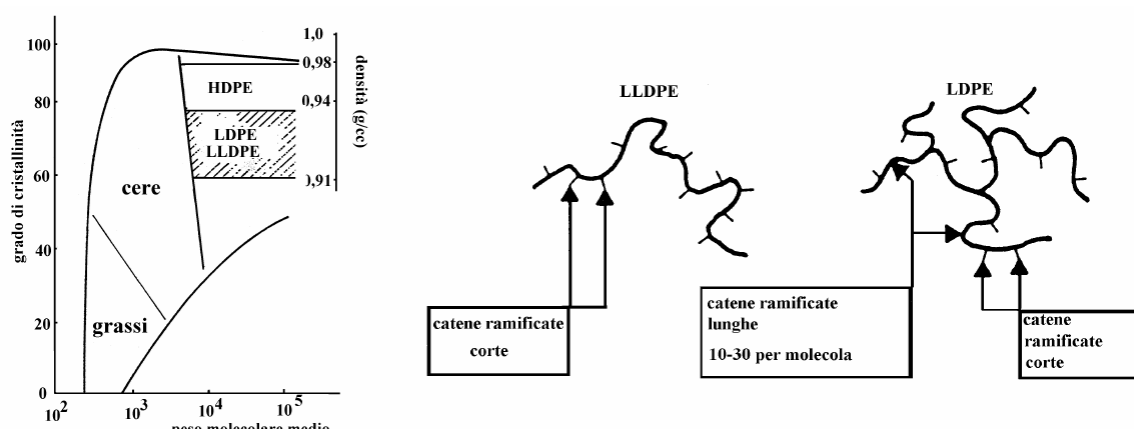


Figura 1.14 : Grado di cristallinità e strutture dei diverse tipi di polietilene

Il primo tipo di polietilene comparso sul mercato è stato l'LDPE che anche oggi è quello a maggiore produzione annua, nonostante le drastiche condizioni di sintesi (la polimerizzazione avviene per via radicalica a 2000 atm e 250 C°). La sua struttura risulta ricca di ramificazioni originate dai trasferimenti di catena tipici dei processi radicalici. La tecnica di polimerizzazione radicalica si presta bene per la preparazione di copolimeri dell'etilene con monomeri polari come l'acetato di vinile (VA), l'acido acrilico (AA) o metacrilico (MAA), gli esteri di questi acidi (acrilati o metacrilati), ecc. Si ottengono in questo modo materiali di notevole interesse industriale come EVA (copolimero dell'etilene con il vinilacetato), EAA e EMAA (copolimeri etilene-acido acrilico o etilene-acido metacrilico) che presentano un'architettura molecolare simile a quella dell'LDPE. La presenza delle ramificazioni nella struttura dell'LDPE e nei copolimeri sopra citati è responsabile del basso grado di cristallinità (40-60%) e della loro bassa densità.

Il polietilene ad alta densità è stato prodotto nella seconda metà del Novecento ad opera di Ziegler e Natta utilizzando dei catalizzatori stereospecifici per la polimerizzazione delle olefine e in particolare per la polimerizzazione dell'etilene a basse temperature. Con questa tecnica di polimerizzazione si ottengono catene praticamente prive di ramificazioni che possono raggiungere gradi di cristallinità anche del 95% con corrispondenti densità maggiori di 940 Kg/m^3 . Questa tecnica non si presta alla produzione di copolimeri dell'etilene con i monomeri polari citati sopra perché questi reagirebbero con i siti attivi del catalizzatore disattivandoli. L'HDPE è un materiale più rigido rispetto all'LDPE proprio per la sua elevata cristallinità, infatti è prodotto in quantità circa pari all'LDPE ed è utilizzato per la produzione di oggetti stampati ottenuti per blow molding, injection molding o estrusione.

La tecnica di polimerizzazione stereospecifica utilizzata da Ziegler e Natta ha permesso la produzione di copolimeri dell'etilene con le altre olefine. Industrialmente l'aggiunta di propilene o 1-butene ma anche esene o ottene, permette la formazione di ramificazioni corte sulle catene lineari del polietilene. La formazione di queste ramificazioni comporta un abbassamento del grado di cristallinità e della densità in funzione della concentrazione di comonomero utilizzato. In questo modo viene prodotto l'LLDPE che ha caratteristiche simili a quelle dell'LDPE con densità che cadono nello stesso intervallo ($910\text{-}930 \text{ Kg/m}^3$) ma con la possibilità di abbassarla ulteriormente; sono noti infatti anche i polietileni a densità molto bassa (VLDPE) o ultra bassa (ULDPE).

Tutti i tipi di polietilene hanno bassa polarità e risultano poco compatibili con sostanze polari come le argille che potrebbero essere prese in considerazione come agenti rinforzanti per la produzione di compositi a matrice polietilenica. Anche le più comuni argille organofile presenti sul mercato non subiscono intercalazione apprezzabile da parte del polietilene; questa incompatibilità può essere fatta risalire alla concentrazione insufficiente di ioni di alchilammonio nelle gallerie dell'argilla e/o alla presenza di gruppi ossidrilici sui bordi delle lamelle che conferiscono ad esse ulteriore polarità superficiale. Il risultato è che per miscelazione di una poliolefina con un'argilla organofila si ottiene un microcomposito che ha proprietà molto simili a quelle dei normali compositi.

Molte argille organofile sono oggi disponibili commercialmente e sono vendute in tutte le parti del mondo. Le industrie produttrici più importanti sono la Southern Clay Products Inc., negli USA, la Süd Chemie in Europa (oggi consociata con Southern Clay Products), la Laviosa in Italia. Alcune industrie, inoltre, come ad es. la PolyOne, USA, commercializzano master concentrati, col 35-40% in peso di argilla da miscelare direttamente con diversi polimeri. La maggior parte delle argille organofile commercialmente disponibili sono prodotte mediante scambio cationico, realizzato in sospensione acquosa o in soluzioni alcool-acqua, con tensioattivi costituiti da alogenuri di alchilammonio.

La struttura e le caratteristiche di alcune delle più comuni argille organofile commercialmente disponibili sono riportate nella Tabella 1. La struttura dello ione ammonio impiegato per la modifica mediante scambio degli ioni Na^+ dell'argilla sodica è indicata schematicamente nella Figura 1.15.

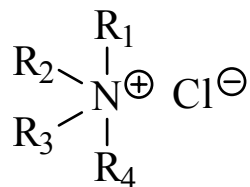


Figura 1.15 :Struttura di un generico ione di alchilammonio.

Nelle sigle, H rappresenta un atomo di idrogeno, M rappresenta un gruppo metilico, T un gruppo alchilico parzialmente insaturo derivato dal lardo (con composizione approssimata 65% C_{18} ; 30% C_{16} ; 5% C_{14}), HT un gruppo T saturato per idrogenazione, HE un gruppo 2-idrossietilico. Ad esempio, nel tensioattivo usato per la preparazione della Cloisite[®] 6A, i gruppi $\text{R}_1\text{-R}_4$ sono rappresentati da due gruppi metilici e due gruppi alchilici di lardo idrogenato.

Nome commerciale (Produttore)		Struttura del tensioattivo	MER (meq/g)	Contenuto di organico (%)	d_{001} (nm)
Cloisite [®] 6A	(South. Clay Prod.)	$\text{M}_2(\text{HT})_2$	1.40	45.2	3.48
Cloisite [®] 15A	(South. Clay Prod.)	$\text{M}_2(\text{HT})_2$	1.25	42.4	3.24
Cloisite [®] 20A	(South. Clay Prod.)	$\text{M}_2(\text{HT})_2$	0.95	38.5	2.42
Cloisite [®] 93A	(South. Clay Prod.)	$\text{MH}(\text{HT})_2$	0.90	36.0	2.47
Cloisite [®] 30B	(South. Clay Prod.)	$\text{M}(\text{HE})_2\text{T}$	0.90	30.0	1.87
Nanofil [®] SE3000	(Süd Chemie)	?	?	54.5	3.60
Nanofil [®] 848	(Süd Chemie)	H_3C_{18}	-	25.4	1.84

Tabella 1.2: Esempi di argille organofile commerciali.

Il MER indica la quantità di tensioattivo impiegato per la modifica dell'argilla sodica ed è espresso in milliequivalenti per grammo. Dato che tutte le Cloisiti indicate nella Tabella sono state preparate a partire dalla Cloisite[®] Na^+ che ha un contenuto di ioni sodio (CEC) pari a 0,926 meq/g, si deduce che le Cloisiti 20A, 93A e 30B sono state modificate usando quantità praticamente stechiometriche di tensioattivo, mentre le Cloisiti 6A e 15A sono state trattate con un eccesso di tensioattivo che resta adsorbito nelle gallerie dell'argilla, col risultato che l'altezza di tali gallerie (rappresentata dalla spaziatura d_{001} misurabile mediante diffrazione dei raggi-X), risulta tanto maggiore quanto più alto è l'eccesso di tensioattivo impiegato.

Nel tentativo di migliorare la compatibilità tra la matrice polietilenica e l'argilla organofila sono state attuate una o più delle seguenti procedure:

- Miscelazione in soluzione
- Polimerizzazione in situ
- Modificazione non convenzionale dell'argilla
- Impiego di compatibilizzanti

1.2.1.1 Preparazione di nanocompositi PE/argilla in soluzione

In uno dei primi lavori relativi ad un nanocomposito HDPE/argilla [3] la preparazione è stata fatta miscelando l'HDPE con un'argilla modificata con ioni ottadecilammonio (H_3C_{18}), nel rapporto 4:1, in una soluzione di xilene e benzonitrile (80/20) a 130 C°, e precipitando poi il composito in THF. L'analisi raggi-X e TEM di campioni essiccati e stampati per fusione ha mostrato che la spaziatura dell'argilla è aumentata di circa 0,1 nm (da $d_{001}=1,65$ a $d_{001}=1,77$) e che le lamelle cristalline dell'HDPE sono parallele ai pacchetti di lamine di silicato e mostrano piegature piuttosto acute allorché si allontanano da essi. Tuttavia, a parte quest'ultima osservazione circa l'orientazione delle lamelle di HDPE rispetto alle particelle di argilla, l'espansione di solo 0,12 nm dei pacchetti di argilla è probabilmente troppo piccola perché si possa parlare di morfologia intercalata. Più verosimilmente, come suggerito da Dubois [4], tale modesto aumento di spaziatura può essere forse spiegato attraverso una riorganizzazione dell'impacchettamento delle lamine di silicato a seguito dei trattamenti termici subiti.

La preparazione di nanocompositi LLDPE/argilla mediante la tecnica di intercalazione in soluzione è stata anche descritta in un lavoro recente di Qiu [5]. La quantità desiderata di una argilla organofila, preparata per scambio ionico da una montmorillonite sodica ed esadeciltrimetilammonio bromuro (M_3C_{16}), è stata dapprima sciolta in xilene a riflusso per 12 h; alla sospensione sono stati quindi aggiunti 2 g di LLDPE e dopo ulteriore riflusso sotto agitazione per 6 h, la miscela è stata versata in 300 ml di etanolo. Il precipitato è stato filtrato e seccato sotto vuoto a 100°C per 2 giorni.

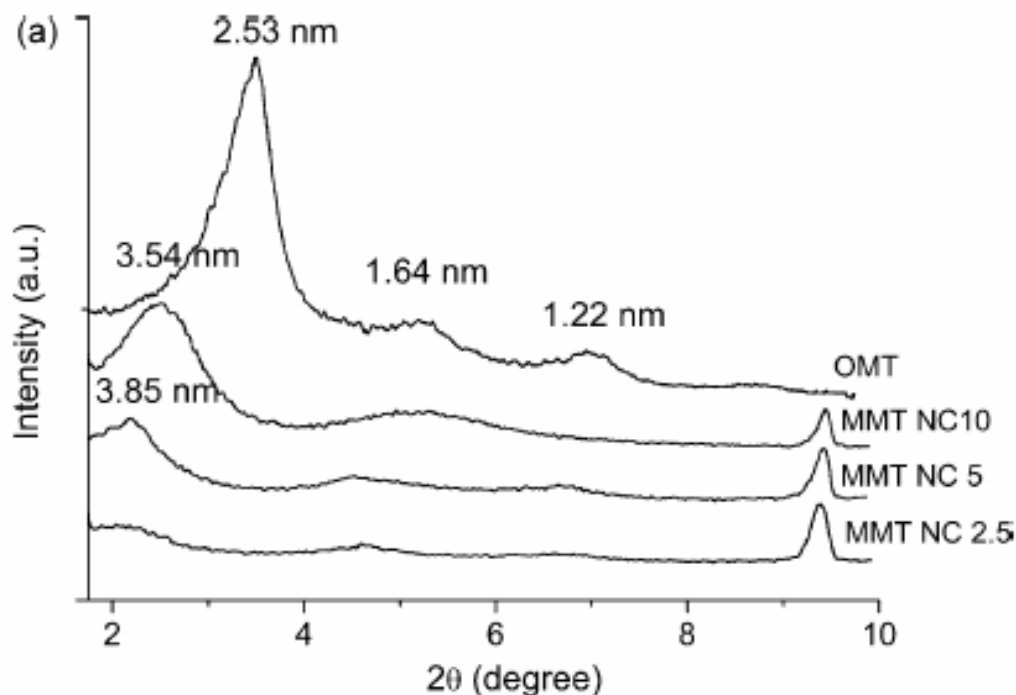


Figura 1.16: XRD di nanocompositi di LLDPE puro con concentrazioni diverse (2,5, 5 e 10%) di argilla organofila M_3C_{16} (OMT), preparati in soluzione [3].

Come mostrato nella Figura 1.16, l'analisi XRD del nanocomposito contenente il 10% di argilla organofila (MMTNC10) presenta un riflesso nettamente spostato verso i bassi angoli, rispetto a quello dell'argilla organofila (OMT), con una espansione dello spazio interlamellare di circa 1 nm. Per concentrazioni di argilla minori, il riflesso si sposta ulteriormente verso angoli minori e diventa più debole ed allargato. Ciò è stato interpretato dagli autori come indice di una morfologia mista esfoliata/intercalata, con prevalenza della esfoliazione quando il contenuto di argilla è basso.

L'analisi delle micrografie TEM del nanocomposito LLDPE/OMT col 10% di OMT, mostrate nella Figura 1.17 per due diversi ingrandimenti, dimostra, secondo questi autori, che sono presenti pacchetti di 10-50 lamine di silicato approssimativamente parallele tra loro, con spaziatura interlamellare di circa 5-10 nm.

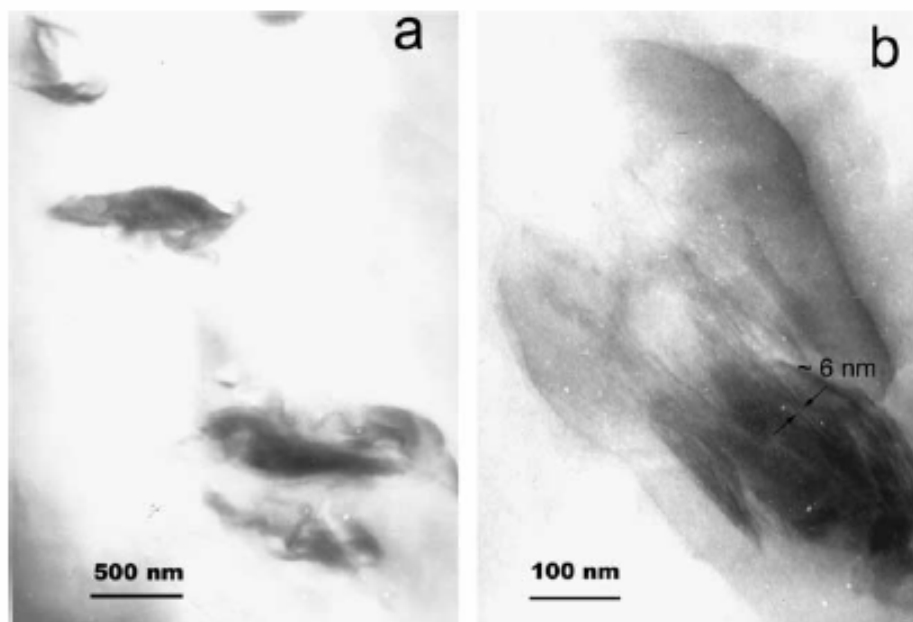


Figura 1.17 :TEM a basso (a) e ad alto (b) ingrandimento del nanocomposito di LLDPE col 10% di OMT [3].

Secondo gli autori, sono anche visibili lamine singole esfoliate, in vicinanza dei bordi dei tattoidi, delle quali sono stati anche misurati lo spessore (circa 1 nm) e le dimensioni laterali (150-300 nm).

1.2.1.2 Preparazione di nanocompositi PE/argilla per polimerizzazione in situ

La tecnica di preparazione di nanocompositi basata sulla impregnazione dell'argilla con un monomero e sulla successiva polimerizzazione di quest'ultimo è stata largamente applicata, ad esempio per la produzione di nanocompositi a matrice poliammidica. Questa tecnica è stata applicata per la prima volta alla preparazione di compositi con PE da parte di Bergman [6]. Questi autori trattarono dapprima con un complesso del Pd una fluoroectorite modificata con ioni tetradecilammonio ed osservarono ai raggi-X un aumento della spaziatura basale, a conferma della penetrazione del complesso catalitico nelle gallerie dell'argilla. Successivamente esposero l'argilla ad etilene in fase gas e seguirono mediante diffrattometria raggi-X le variazioni di spaziatura causate dalla polimerizzazione dell'etilene tra le lamine di silicato, fino alla scomparsa completa del riflesso dopo 24 h.

Anche Mülhaupt [7] ha preparato nanocompositi esfoliati per polimerizzazione in situ di etilene usando una ectorite sintetica ed una bentonite organicamente modificate contenenti un catalizzatore. Tuttavia un confronto delle proprietà meccaniche di questi nanocompositi con quelle dei compositi preparati per miscelazione nel fuso non ha portato ai risultati che si sarebbero potuti attendere sulla base della differenza di morfologia.

Jin e coll. [8] hanno ottenuto nanocompositi esfoliati per polimerizzazione di etilene su argille organofile trattate con catalizzatori Ziegler-Natta a base di Ti.

Essi hanno tuttavia dimostrato che un successivo trattamento di fusione porta alla formazione di pacchetti di argilla piuttosto spessi. Anche Dubois [9] ha prodotto nanocompositi per polimerizzazione in situ di etilene su argilla non organicamente modificata contenente un catalizzatore a base di Ti ed hanno confermato che la loro morfologia non è termodinamicamente stabile.

Altri studi relativi alla caratterizzazione di nanocompositi ottenuti mediante polimerizzazione in situ sono stati condotti da Kuo [10] e da Xu [11].

1.2.1.3 Modificazione non convenzionale dell'argilla

Come è già stato precedentemente illustrato, la modifica delle argille naturali, in particolare le montmorilloniti, per diminuirne la polarità e renderle compatibili con i polimeri organici, viene fatta mediante reazione di scambio ionico tra l'argilla sodica ed adatti tensioattivi, rappresentati, nel caso più generale, da alogenuri di alchilammonio quaternario. Alcuni di questi sali di ammonio sono commercialmente disponibili, e con essi si producono le argille organofile presenti sul mercato.

Una tecnica non convenzionale di produzione di nanocompositi a matrice polietilenica è quella descritta nel lavoro di S. Wang [12], realizzata mediante la diretta addizione di quantità variabili di un sale di ammonio quaternario (M_3C_{16}) alla miscela fusa di HDPE e montmorillonite sodica. Questa procedura era stata precedentemente proposta da Alexandre [13] per la preparazione di nanocompositi a base di copolimero etilene-vinilacetato (EVA). Nella Figura 1.18 sono riportati gli spettri XRD di diffrazione dei diversi compositi ottenibili per aggiunta di diverse quantità di M_3C_{16} , e per confronto, si usa un diverso sale di ammonio privo di lunghe catene alchiliche (bromuro di tetrabutilammonio).

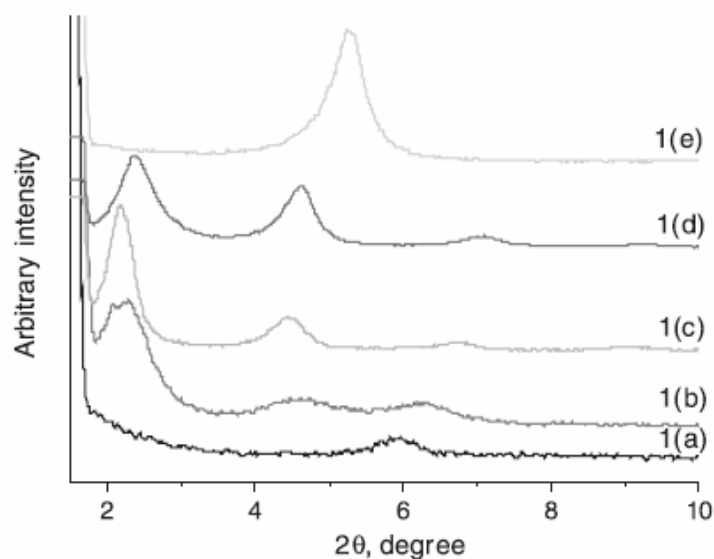


Figura 1.18: Spettri XRD dei compositi preparati per miscelazione diretta di HDPE col 5% di MMT; 1(a) 0%; 1(b) 2%; 1(c) 5% di M_3C_{16} ; e, 1(e) 2% di bromuro di tetrabuttilammonio [12].

Si nota che, in assenza di tensioattivi, la miscelazione di HDPE con l'argilla sodica fornisce un composito convenzionale, mentre già con l'1% di M_3C_{16} si ha una forte riduzione del contenuto di argilla non intercalata, la quale scompare poi quasi del tutto nel composito col 2% di tensioattivo. L'intercalazione di HDPE sembra dimostrata dalla presenza dell'intenso riflesso a $2\theta \cong 2,2^\circ$, corrispondente ad una spaziatura $d_{001} \cong 4$ nm. Un aumento della quantità di tensioattivo fino al 5% non porta ad ulteriore aumento della spaziatura, indicando che esiste un limite alla intercalazione. L'aggiunta di un tensioattivo privo di lunghe code alchiliche comporta un'intercalazione dell'argilla da parte del tensioattivo stesso, ma non l'intercalazione di catene di HDPE.

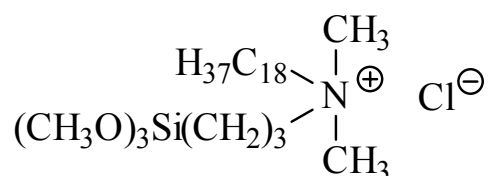
Con l'eccezione degli esempi riportati sopra, dalla maggior parte dei lavori scientifici pubblicati fino ad oggi si deduce che le argille organofile convenzionali hanno ancora una compatibilità troppo bassa nei confronti delle poliolefine, in particolare del PE. La ragione di ciò può essere duplice. In primo luogo, è possibile che i gruppi organici contenuti nell'agente modificante impiegato per lo scambio ionico, non siano abbastanza voluminosi da provocare una espansione delle gallerie dell'argilla sufficiente ai fini della penetrazione delle macromolecole del polimero, e/o che, per la loro struttura chimica, non abbiano essi stessi una sufficiente compatibilità con la matrice polimerica. La strategia impiegata per ovviare a tale eventualità è quella di ricorrere ad agenti modificanti non convenzionali.

La seconda possibile causa di inefficienza della convenzionale modifica mediante scambio ionico è che essa, pur riducendo la polarità della superficie degli strati di alluminosilicato, lascia inalterati i gruppi $-OH$ presenti sui bordi delle lamine, col risultato che la superficie esterna dei tattoidi

dell'argilla modificata conserva una polarità abbastanza elevata da ostacolare l'avvicinamento delle catene polimeriche e la loro successiva penetrazione negli spazi interlamellari. La strategia attuata da alcuni ricercatori per eliminare questo problema consiste nel trattare l'argilla, prima o dopo la consueta modifica per scambio ionico, con reagenti capaci di legarsi ai gruppi ossidrilici neutralizzandone la polarità.

Gli esempi di modifiche non convenzionali dell'argilla eseguite per scambio ionico con tensioattivi di sintesi sono assai numerosi nella letteratura scientifica. In particolare, in una serie di lavori di Wilkie [14-20], è descritta la preparazione di argille contenenti modificanti oligomerici con strutture chimiche diverse, le quali si prestano alla preparazione di nanocompositi con polimeri organici come polistirene, polipropilene e polietilene per diretta miscelazione nel fuso, in assenza di compatibilizzanti. Tuttavia, questi metodi di preparazione di nanocompositi non sembrano avere interesse industriale in quanto prevedono operazioni piuttosto sofisticate per la sintesi dei nuovi sali di ammonio oligomerici.

Anche l'altra strategia, basata sulla neutralizzazione dei gruppi ossidrilici presenti sui bordi delle lamine è stata usata da diversi autori. Ad esempio, Zhao [21 e 22] ha mostrato che la riduzione della concentrazione dei gruppi ossidrilici sui bordi delle lamine di silicato migliora l'intercalazione delle catene di PE nelle gallerie e permette di realizzare l'intercalazione mediante miscelazione nel fuso con argille intercalate con i comuni sali di alchilammonio se si esegue il loro pretrattamento con clorosilani. Tuttavia, questo trattamento richiede tempi piuttosto lunghi e l'uso di solventi che complicano il processo. Pertanto, gli stessi autori hanno proposto l'uso di un nuovo agente modificante che permette di realizzare in un solo stadio la neutralizzazione dei gruppi ossidrilici sui bordi delle lamelle e lo scambio ionico negli interspazi. Il composto utilizzato per la modifica dell'argilla sodica è il cloruro di (N- γ -trimetossilsilanopropil) ottadecilmetilammonio. La modifica è stata fatta in etanolo anidro con la consueta procedura e per confronto è stata preparata anche un'argilla modificata con il cloruro di diottadecildimetilammonio ($M_2(C_{18})_2$).



I nanocompositi erano preparati per miscelazione nel fuso usando un estrusore bivate alla temperatura di 180°C ed i campioni per l'analisi XRD erano prodotti per stampaggio ad iniezione. Nella Figura 1.19 sono mostrati gli spettri delle due argille organofile (JS è modificata con il composto indicato sopra e DM è modificata con $M_2(C_{18})_2$) e quelli dei due compositi con HDPE ed il 5% di argilla. Si nota che il composito HDPE/DM presenta praticamente gli stessi riflessi

dell'argilla, mentre quello con JS non mostra riflessi, indicando un elevato grado di esfoliazione, confermato poi mediante TEM.

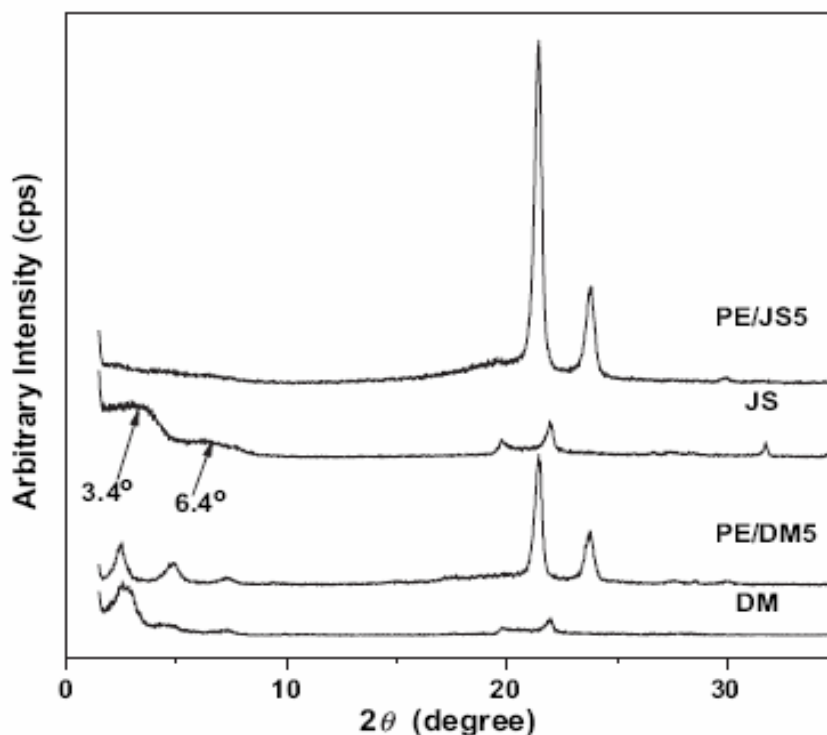


Figura 1.19: Spettri XRD delle argille e dei relativi compositi con HDPE [21].

Infine, in un recente lavoro di Chaiko e Leyva [23], l'argilla sodica (Cloisite[®] Na) era dispersa in acqua deionizzata ad una concentrazione di 2,5% in massa. I bordi delle lamelle erano resi idrofobi per reazione col sale d'ammonio del 1-idrossidodecano-1,1-difosfonato, che era aggiunto in misura del 3% in peso rispetto al peso di argilla secca. La dispersione era quindi scaldata a 70°C e si procedeva a realizzare lo scambio ionico sulle superfici delle lamelle con M₂(HT)₂ (110 meq/100 g di argilla).

Con l'ausilio dell'aggiunta di 4 g di polipropilenglicol per 100 g di argilla che migliora la compatibilità della superficie dell'argilla nei confronti della poliolefina, l'argilla consentiva una facile interazione con l'HDPE.

1.2.1.4 Effetti dell'uso di compatibilizzanti

La tecnica che di gran lunga risulta migliorare la compatibilità tra la matrice polietilenica e l'argilla organofila, consiste nell'impiego di compatibilizzanti. I compatibilizzanti più usati sono i polietileni funzionalizzati con gruppi polari, come i copolimeri etilene-vinilacetato (EVA), i polietileni aggraffati con anidride maleica (PE-g-MA), i polietileni aggraffati con glicidilmetacrilato (PE-g-GMA), i polietileni aggraffati con acido acrilico (PE-g-AA), i copolimeri statistici dell'etilene con

acido acrilico (EAA) con acido metacrilico (EMAA) ed i relativi ionomeri. I primi due tipi di polietileni funzionalizzati (EVA e PE-g-MA) sono quelli di gran lunga più utilizzati, mentre quelli funzionalizzati con acido acrilico e con glicidilmetacrilato hanno ricevuto fino ad oggi scarsa attenzione.

L'uso dei compatibilizzanti sopraindicati rappresenta certamente il metodo più versatile ed economico per la preparazione di nanocompositi a matrice polietilenica, purché le quantità di compatibilizzante necessarie non siano troppo elevate. Esso consente, infatti, di realizzare la preparazione in un solo stadio senza richiedere alcuna sostanziale variazione delle tecniche di trasformazione usate per la lavorazione del polimero puro. Per questo motivo, gli studi effettuati sulla preparazione e caratterizzazione di compositi con matrici rappresentate sia da polietileni funzionalizzati puri, sia dalle loro miscele con PE, sono molto numerosi. Per la verità, tuttavia, i risultati sono stati in qualche caso deludenti e talvolta anche contraddittori.

Di seguito si riporta una breve rassegna degli studi e dei risultati reperiti in letteratura.

Compatibilizzanti a base di EVA

La maggior parte degli studi effettuati mostra che i copolimeri etilene-vinilacetato, se usati come matrici pure, danno luogo a compositi intercalati o addirittura esfoliati, con alcune delle argille commerciali più comuni.

Peeterbroeck [24] ha studiato gli effetti provocati sull'EVA27 (27% di vinilacetato) dalla miscelazione con vari tipi di argille quali: Cloisite sodica, Cloisite 20A, Cloisite 25A, Cloisite 30B, Nanofil 757, Nanofil 15, Somasif ME100 e Somasif MAE. I campioni sono stati preparati col 5% in peso di argilla in un miscelatore a 140°C per 12 minuti e successivo stampaggio a 140°C. Le caratterizzazioni effettuate (analisi WAXS e TEM) mostrano che i campioni ottenuti da miscelazione del polimero con argille non modificate quali Cloisite sodica, Nanofil 757 e Somasif ME100 non mostrano un significativo incremento della distanza basale dell'argilla. Ciò dimostra che queste miscele sono in realtà dei microcompositi piuttosto che nanocompositi. Usando invece la Cloisite 20A, Cloisite 25A, Nanofil 15 e Somasif MAE, si ottiene una morfologia prevalentemente intercalata, caratterizzata da una distanza basale tra gli strati vicina a 4 nm (Tabella 1.3).

Argilla	Distanza basale argilla (Å)	Distanza del composito (Å)	Variazione della distanza (Å)
Cloisite Na	12,1	12,2	0,1
Cloisite 20A	22,4	38,7	16,3
Cloisite 25A	20,7	36,8	16,1
Cloisite 30B	18,5	-	-
Nanofil 757	12,2	12,2	0
Nanofil 15	29	40,2	11,2
Somasif ME100	12,2	12,3	0,1
Somasif MAE	31,1	40,4	9,3

Tabella 1.3: Confronto tra distanze basali dell'argilla e nanocompositi.

Decisamente interessante è il comportamento della Cloisite 30B dopo miscelazione con l'EVA. L'analisi ai raggi X mostra la scomparsa del picco di diffrazione che può essere messa in relazione sia con la formazione di un nanocomposito intercalato con distanza interlamellare maggiore di 58 Å, che con la formazione di una struttura esfoliata nella quale le lamelle di argilla presentano struttura altamente disorganizzata.

Le analisi al TEM mostrano che la struttura ottenuta ha un alto grado di esfoliazione con presenza di tattoidi molto piccoli costituiti da 2-4 lamelle. La migliore compatibilità della Cloisite 30B rispetto alle altre argille è stata ipoteticamente attribuita alla formazione di legami a idrogeno tra i gruppi ossidrilici dei sostituenti organici presenti nelle gallerie della Cloisite ed il gruppo acetato della matrice polimerica.

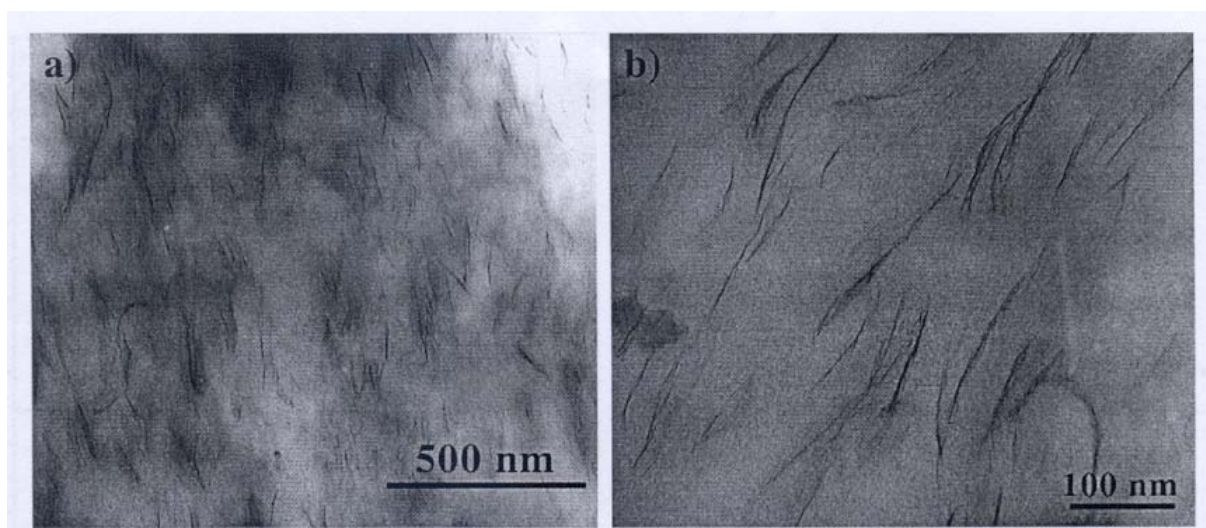


Figura 1.20: Micrografia TEM EVA+5%C30B : a)basso ingrandimento; b) alto ingrandimento [25].

M.Zanetti e G.Camino [25-28] hanno studiato i compositi a base di EVA19 col 10% in peso di fluoroectorite modificata sia con ottadecilammina (ODA) sia con acido amminododecanoico (ADA). In questo caso i campioni sono stati ottenuti per miscelazione in Brabender a 120°C, per 5 minuti. L'analisi ai raggi X mostra che l'argilla modificata con ODA presenta un picco a $2\theta = 5.2^\circ$ corrispondente a 2 nm di spaziatura. Visto che dopo il miscelamento con EVA19 il picco scompare, si può dire che i pacchetti di silicato hanno perso il loro ordine e si è presumibilmente ottenuto un nanocomposito esfoliato.

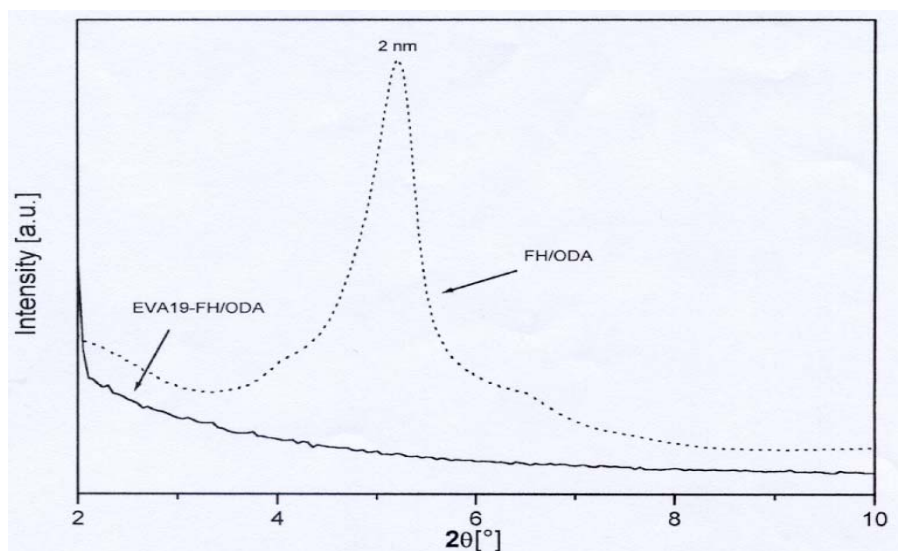


Figura 1.21: XRD della fluoroectorite modificata con ottadecilammina pura e miscelata con EVA [25].

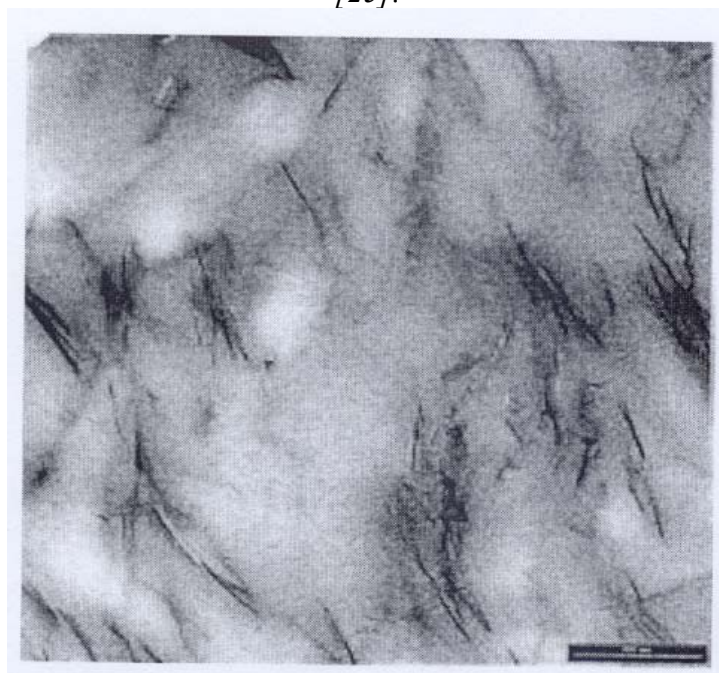


Figura 1.22: Micrografia TEM di EVA19+5% fluoroectorite modificata con ottadecilammina [26].

Al contrario, l'argilla modificata con ADA, presenta un riflesso XRD a circa $2\theta = 5.8^\circ$, corrispondente ad una spaziatura di 1,7 nm, che, dopo miscelazione con EVA, non subisce variazioni apprezzabili né nella posizione angolare, né nell'intensità, dimostrando quindi che il composito è in realtà un convenzionale microcomposito.

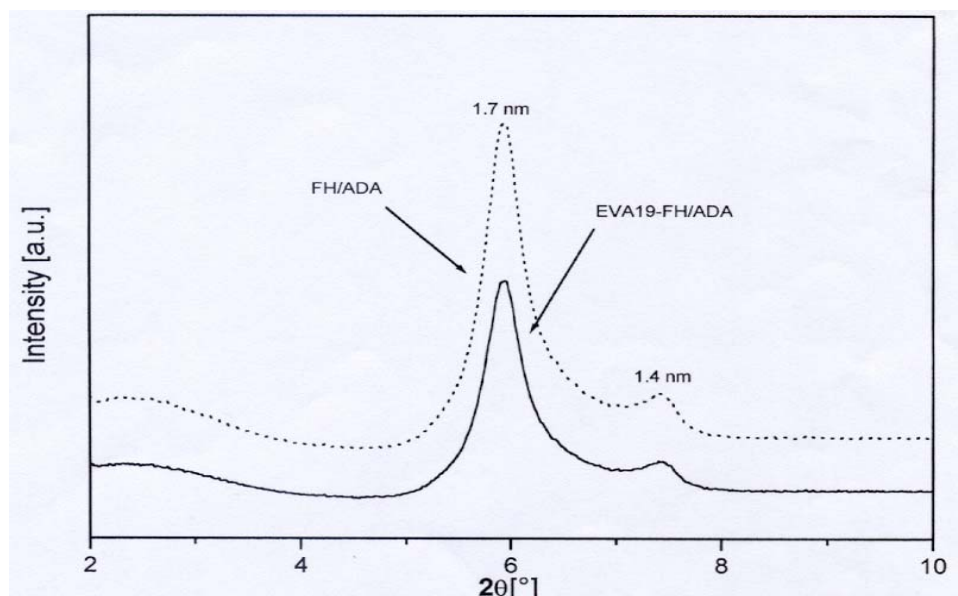


Figura 1.23: XRD della fluoroectorite modificata con acido amminododecanoico, prima e dopo miscelazione con EVA [26].

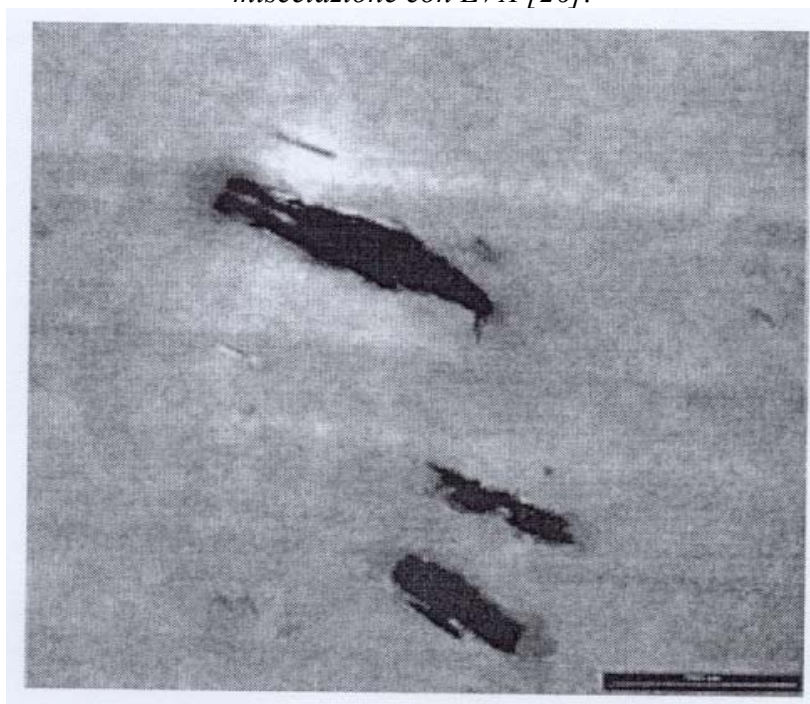


Figura 1.24: Micrografia TEM di EVA19+5% fluoroectorite modificata con acido amminododecanoico [26].

Gli stessi autori, in un altro articolo, hanno descritto il comportamento dell'EVA19 con le Cloisiti 30B e 6A. Tali miscele polimero-argilla sono state preparate in Brabender a 120°C, a 60 rpm per 10

minuti. I compositi sono stati poi stampati a 120°C in modo da ottenere i campioni da sottoporre ad analisi XRD, TEM, TGA e DSC.

Riguardo ai compositi a base di Cloisite 6A, si osserva la formazione di una struttura intercalata come suggerito dall'analisi ai raggi-X che mostra la presenza di tre picchi molto ben definiti spostati verso angoli minori rispetto a quello dell'argilla. Le analisi effettuate al TEM confermano l'ipotesi di struttura intercalata. Infatti, piccole (circa 600x50 nm) e molto ben disperse particelle di argilla sono visibili nella matrice polimerica.

Per quanto riguarda i compositi a base di Cloisite 30B si ha invece una morfologia esfoliata, con scomparsa del picco ad 1.82 nm caratteristico dell'argilla pura. Si nota, tuttavia, la comparsa di un nuovo riflesso allargato, corrispondente ad una distanza interlamellare più bassa (1.5 nm), rispetto a quella dell'argilla. Gli autori ipotizzano che questo riflesso sia dovuto ad una frazione della Cloisite 30B rimasta sotto forma di argilla sodica per effetto di un non completo scambio ionico. La presenza di un riflesso ad angoli intorno a $2\theta = 6^\circ$ è stata notata anche da altri autori per molti dei nanocompositi a base di EVA o di altri polimeri ed è stata interpretata in modi diversi, come descritto in seguito.

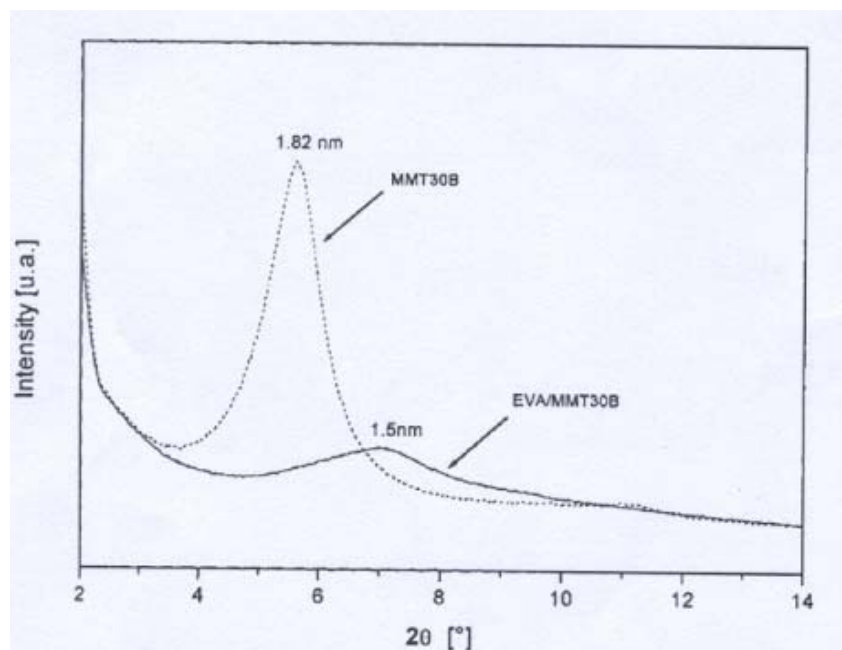


Figura 1.25: XRD della C30B pura e del composito EVA+5%C30B [29].

Le immagini al TEM mostrano una morfologia mista, con lamelle singole molto ben disperse nella matrice polimerica, insieme ad alcuni tattoidi composti da due o tre lamelle.



Figura 1.26: Micrografia TEM del nanocomposito a base di EVA e Cloisite 30B [29].

R.Prasad [29-31] ha studiato il comportamento dei compositi costituiti da EVA9, EVA18 ed EVA28 con Cloisite 15A e Cloisite 30B. I granuli di polimero e la polvere di argilla sono stati premiscelati ed introdotti in un Brabender operante a 100°C e 70 rpm. Le miscele sono state preparate al 2,5%, al 5% e al 7,5% in peso di argilla. I campioni ottenuti sono stati poi stampati a 120°C ed analizzati ai raggi-X.

Gli spettri di diffrazione mostrano che la Cloisite 15A ha un riflesso corrispondente ad una distanza basale di 3,52 nm mentre i nanocompositi a base di EVA9-Cloisite 15A presentano una distanza interlamellare maggiore ma decrescente con l'aumento di concentrazione di argilla (2,5% $d=4.64$ nm, 5% $d=4.41$ nm e 10% $d=3.92$ nm). Gli autori notano anche che nelle composizioni al 5% e al 7,5% i picchi non sono definiti come per la composizione più bassa ma si presentano allargati e di bassa intensità. Questo suggerisce agli autori una struttura intercalata e disordinata.

Per quanto riguarda i risultati ottenuti sui campioni costituiti da EVA18-Cloisite 30B si osserva la completa scomparsa, a tutte le concentrazioni, dei picchi caratteristici che si traduce in una morfologia esfoliata del campione. Apparentemente l'incremento della polarità del polimero (contiene il 18% di vinilacetato rispetto al 9% dell'altro polimero) sembra che abbassi l'energia di barriera termodinamica nella interazione polimero-argilla e quindi si riscontra una morfologia nella quale un numero molto alto di catene polimeriche sono migrate all'interno delle gallerie dell'argilla, provocando una struttura parzialmente esfoliata e/o uno stato di intercalazione molto disordinato. Le prove effettuate da miscelamento di EVA28 e Cloisite 30B mostrano un ulteriore miglioramento dell'interazione fra polimero ed argilla. L'analisi ai raggi X mostra un alto tasso di lamelle incoerenti che lasciano supporre una struttura altamente esfoliata. Anche in questo caso gli autori

focalizzano l'attenzione sull'incrementata polarità del polimero che sembra permetta una migliore stabilizzazione delle lamelle di argilla nella matrice polimerica. L'alto contenuto di VA porta anche ad una minore cristallinità del polimero; la accresciuta quantità della componente amorfa limita i possibili processi di segregazione delle catene polimeriche, rispetto alle lamelle di silicato, che potrebbero facilitare la formazione di tattoidi di maggiori dimensioni all'atto della cristallizzazione. Le analisi al TEM (Figura 1.27) hanno dimostrato che il sistema EVA9-Cloisite15A è effettivamente intercalato, con presenza di tattoidi con spessore di ~200 nm. Ciò suggerisce che l'argilla non è totalmente dispersa, probabilmente per la bassa polarità della matrice polimerica. Le immagini TEM del composito a base di EVA18-Cloisite 30B (Figura 1.28) confermano la presenza di una struttura mista esfoliata/intercalata disordinata, con pochi tattoidi di piccolo spessore, specialmente per le concentrazioni più basse.

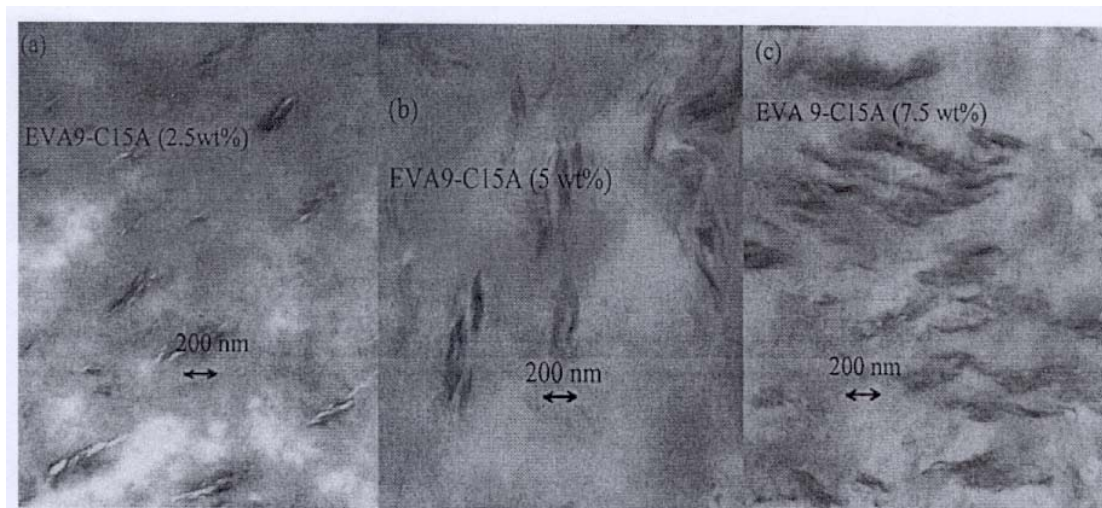


Figura 1.27: Micrografia TEM del composito EVA9/C15A a) 2,5% w/w; b) 5% w/w; c) 7,5% w/w [29].

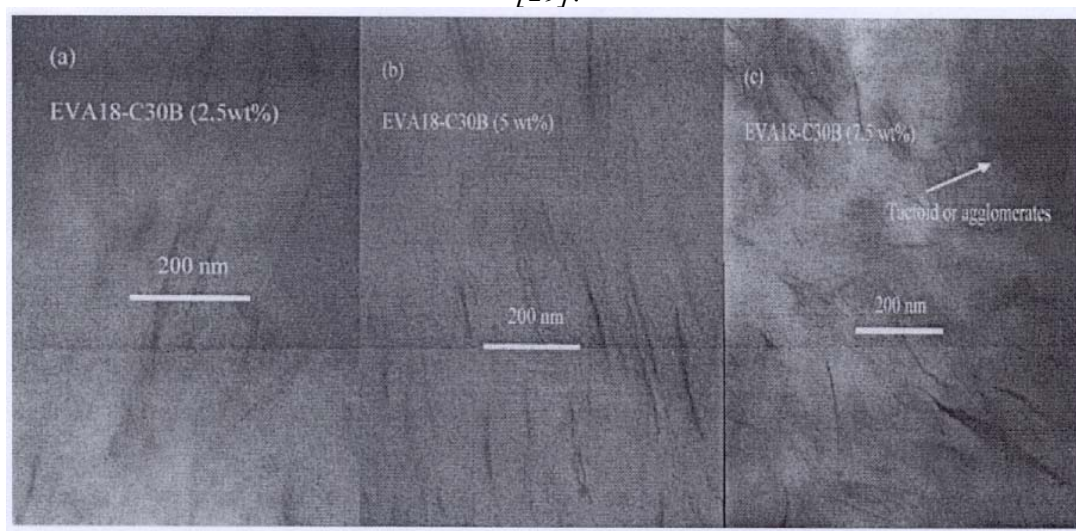


Figura 1.28: Micrografia TEM del composito EVA18/C30B a) 2,5% w/w; b) 5% w/w; c) 7,5% w/w [29].

Per quanto riguarda l'ultimo composito (Figura 1.29), si nota una struttura totalmente esfoliata con presenza di un numero veramente basso di tattoidi di spessore molto piccolo. Si nota inoltre che un aumento di concentrazione da 2,5% al 7,5% non produce effetti sulla dispersione delle particelle; infatti la struttura si mantiene altamente esfoliata e questo indica che la polarità del sistema produce un incremento notevole delle interazioni fra il polimero e l'argilla.

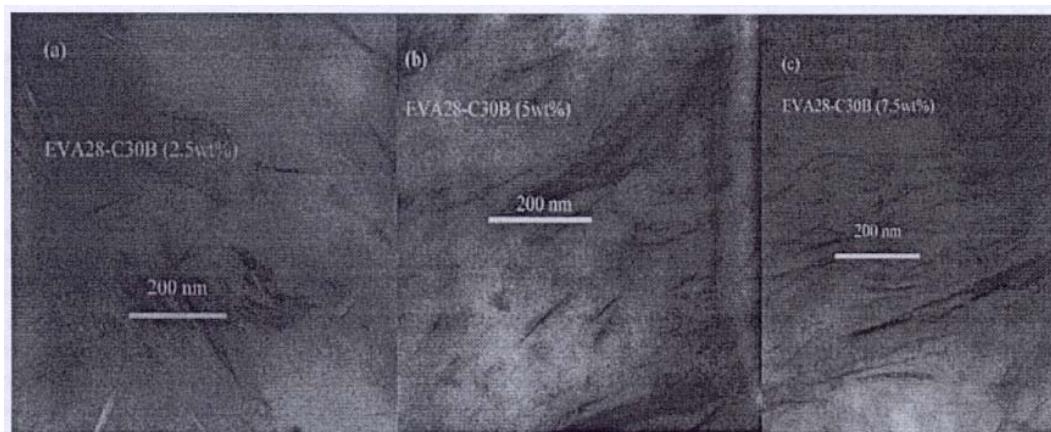


Figura 1.29: Micrografia TEM del composito EVA28/C30B a) 2,5% w/w; b) 5% w/w; c) 7,5% w/w [29].

In un interessante lavoro, S. Duquesne ed altri [32] studiano gli effetti della natura e della concentrazione dell'argilla sul comportamento termico dei nanocompositi ottenuti. I compositi analizzati sono costituiti da EVA19 miscelata con Cloisite sodica e Cloisite 30B, preparati in Brabender a 160°C con velocità di rotazione di 40/5/80 rpm in corrispondenza, rispettivamente, della fusione del polimero, dell'aggiunta dell'argilla e della lavorazione del composito. In queste prove il tempo di miscelazione era fissato in modo da avere piena stabilizzazione del torque. I campioni da caratterizzare sono ottenuti per stampaggio a 160°C e 10⁶ Pa.

I campioni prodotti sono stati sottoposti a combustione in calorimetro a cono per avere informazioni su: il tempo d'ignizione (TTI, s), il flusso di calore sviluppato (HRR, kW/m²), il picco di flusso di calore (PHHR, kW/m²), il calore totale sviluppato (THR, MJ/m²) e la perdita in peso (WL, kg). I dati ottenuti sono riportati nella tabella seguente.

Materiale	TTI (s)	PHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	WL (kg)
EVA/Na 5%	34±3	1200±20	97±10	95,7
EVA/30B 3%	44±3	860±90	94±10	98
EVA/30B 5%	36±3	780±80	107±10	96,9
EVA/30B 10%	44±5	630±60	99±10	91,4
EVA	48±3	1550±150	102±10	100

Tabella 1.4: Proprietà termiche dei compositi [32].

Come si nota, l'aggiunta dell'argilla diminuisce molto il PHRR. Essa produce diminuzione del 25% con il 5% di Cloisite sodica e del 50% con il 5% di Cloisite 30B. Si nota come la natura del modificante, che compensa le cariche negative all'interno delle lamelle di argilla, abbia effetto come ritardante al fuoco. Le analisi termogravimetriche effettuate dimostrano che la miscelazione di argilla con l'EVA ha effetti sulla stabilità termica. Nel grafico si nota come il primo stadio di degradazione (corrispondente alla produzione di acido acetico) avvenga a temperature più basse nel caso del nanocomposito, rispetto all'EVA puro, mentre il secondo stadio (corrispondente alla degradazione della frazione polietilenica) avviene a temperature più alte.

Questo comportamento potrebbe essere spiegato dall'effetto barriera esercitato dall'argilla rispetto alla diffusione dei gas di degradazione prodotti (l'ostacolo alla diffusione dei gas si traduce quindi in una maggiore stabilità termica).

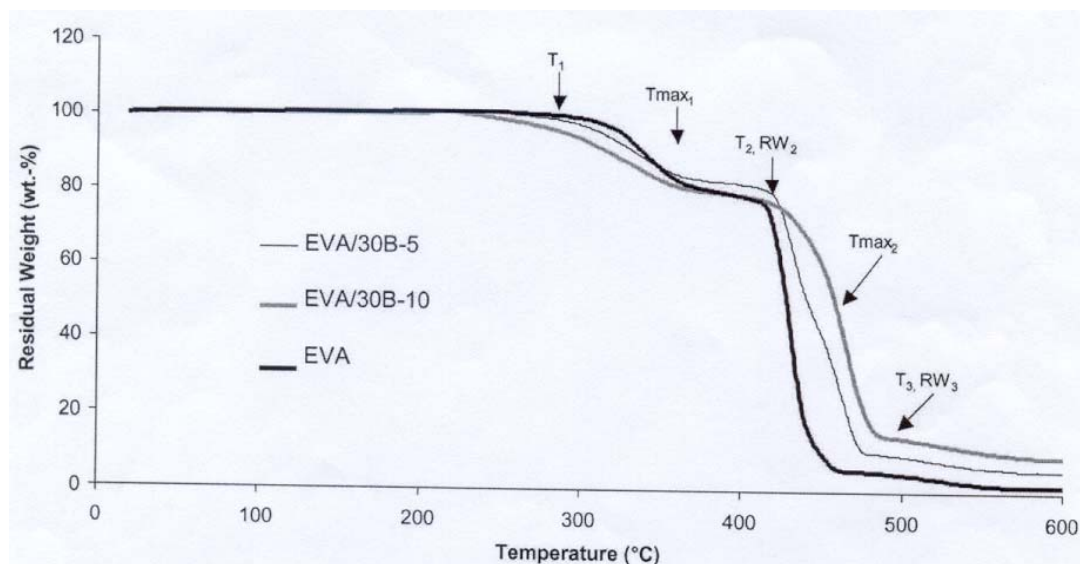


Figura 1.30: TGA di EVA puro e miscelato con il 5% e il 10% di C30B [32].

L'analisi effettuata ai raggi-X mostra la scomparsa del riflesso originale dell'argilla, corrispondente alla spaziatura di circa 1,8 nm, e la comparsa del riflesso ad angoli maggiori ($2\theta \approx 6^\circ$) già precedentemente osservato da Zanetti e coll. [25-28] e che non era stato invece apparentemente rilevato nei lavori precedentemente discussi [29-31].

I presenti autori [32] non forniscono interpretazioni circa la presenza di questo nuovo riflesso, che da altri è stato attribuito alla degradazione dei sostituenti organici presenti nelle gallerie della Cloisite 30B, ma si limitano a riportare le distanze interlamellari rilevate dalla analisi XRD per le diverse argille ed i diversi compositi studiati (Tabella 1.5).

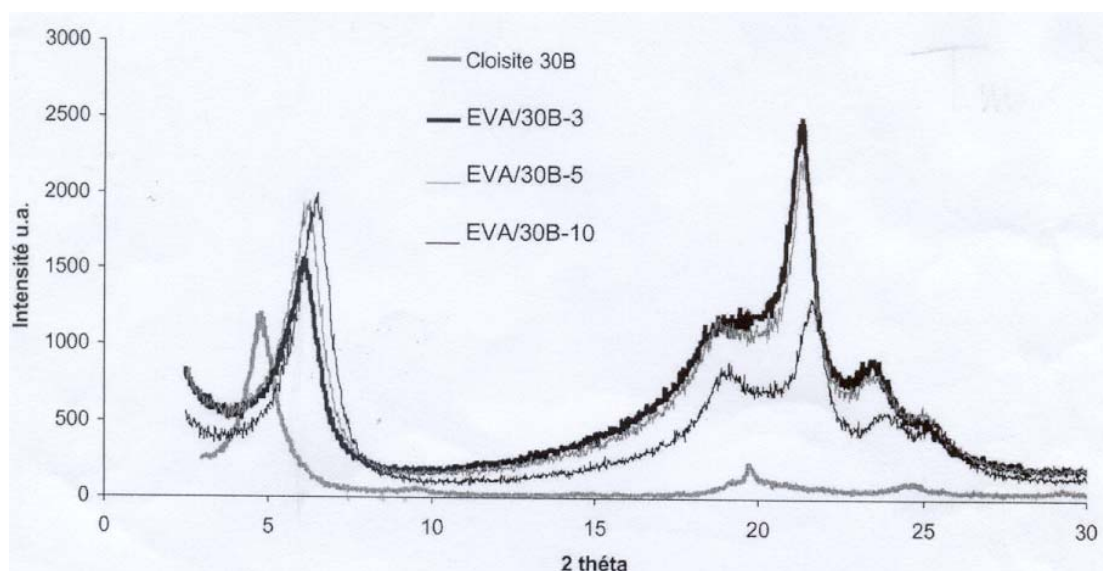


Figura 1.31: XRD della Cloisite 30B e delle miscele a varie composizioni di EVA e Cloisite 30B [32].

Materiale	d(Å)
Cloisite 30B	18,1
EVA/30B-3%	14,3
EVA/30B-5%	14,2
EVA/30B-10%	13,5
Cloisite Na	11,7
EVA/Na-5%	11,7

Tabella 1.5: Distanze interlamellari di compositi e argille rilevate dagli spettri di Figura 1.31 [32].

M.C. Costache [33] ha studiato i compositi a base di EVA19 con montmorillonite, hectorite e magadiite, tutte scambiate con il modificante caratteristico della 30B. In tutti i compositi preparati in Brabender a 120°C si nota la comparsa di un picco ad angoli maggiori del picco basale dell'argilla. Gli autori spiegano questo comportamento ipotizzando la presenza di una frazione di argilla sodica non modificata, la quale non subisce intercalazione e conserva pertanto il proprio riflesso caratteristico. Questo non era rilevabile nello spettro delle argille modificate probabilmente perché mascherato dal più intenso riflesso basale di queste ultime. Questo autore condivide pertanto l'ipotesi già avanzata da Zanetti e Camino [25-28].

Compatibilizzanti a base di copolimeri etilene-glicidilmetacrilato

Per quanto riguarda i copolimeri etilene-glicidilmetacrilato, sono reperibili in letteratura pochissimi risultati. Huang e altri [34] sono gli unici, che hanno pubblicato un lavoro specifico su nanocompositi ottenuti per miscelazione nel fuso di un copolimero EGMA con diverse concentrazioni di argilla (1-5% in peso). I nanocompositi ottenuti sono di tipo intercalato e mediante studi di cristallizzazione isoterma è stato messo in evidenza che l'argilla, se presente in basse concentrazioni, agisce da agente nucleante eterogeneo facilitando il processo di cristallizzazione della matrice. Quando la concentrazione dell'argilla è troppo elevata, l'ingombro fisico delle lamelle di silicato disperse nella matrice sembra invece ostacolare la mobilità delle macromolecole del copolimero ed il processo di cristallizzazione risulta così rallentato.

Compatibilizzanti a base di polietilene funzionalizzato con anidride maleica

I compatibilizzanti più efficienti ed ampiamente studiati in letteratura, sia come matrice [35-44] che come compatibilizzanti veri e propri [45-47], sono quelli contenenti gruppi funzionali anidridici (PE-g-MA) perché permettono in molti casi di ottenere strutture esfoliate (Figura 1.32).

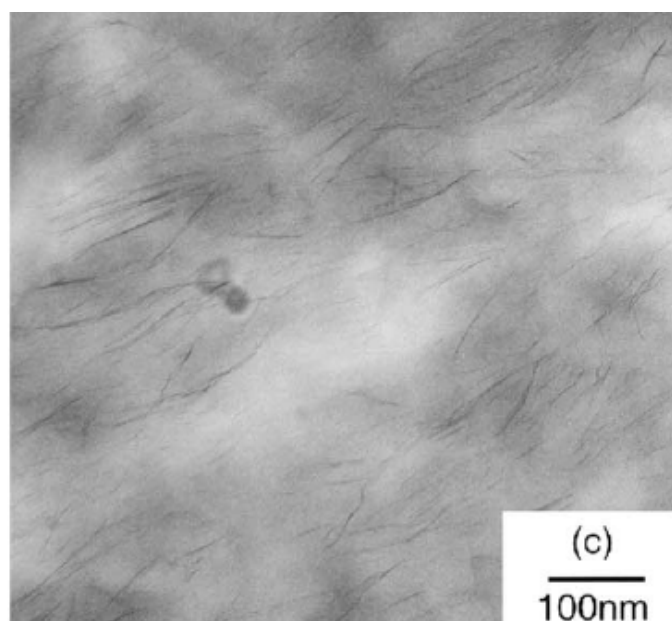


Figura 1.32: Micrografia TEM di un nanocomposito esfoliato LLDPE/PE-g-MA/Cloisite20A [35].

L'efficienza di questo tipo di copolimeri è probabilmente dovuta al fatto che i gruppi succinici aggraffati sulla catena polietilenica, specialmente alle alte temperature adoperate per le operazioni di trasformazione, sono capaci di interagire con le superfici basali delle lamine dell'alluminosilicato e anche di reagire con i gruppi ossidrilici sui bordi delle lamelle stesse, con conseguente neutralizzazione dell'idrofilità dell'argilla. Tuttavia, nonostante l'elevato numero di articoli

pubblicati in letteratura, esistono ancora molte questioni aperte. Ad esempio, esistono ancora grosse incertezze circa la concentrazione minima di gruppi anidridici necessaria per provocare l'esfoliazione delle argille, quando il copolimero innestato PE-g-MA sia usato da solo come matrice. Le incertezze riguardano anche la quantità minima di PE-g-MA da impiegare in miscela col PE per garantire la formazione di un vero nanocomposito (esfoliato o intercalato). Ad esempio, Wang e coll. [35] affermano che, miscelando nel fuso LLDPE e Cloisite 20A, o LLDPE ed una MMT modificata con ottadecilammina, è possibile ottenere nanocompositi esfoliati solo se la concentrazione di anidride maleica, è superiore allo 0.1% in peso (Figura 1.33). Ciò, indipendentemente dal fatto che tale concentrazione sia ottenuta per miscelazione di un PE-g-MA commerciale con LLDPE o aggraffando direttamente MA sul polietilene per estrusione reattiva.

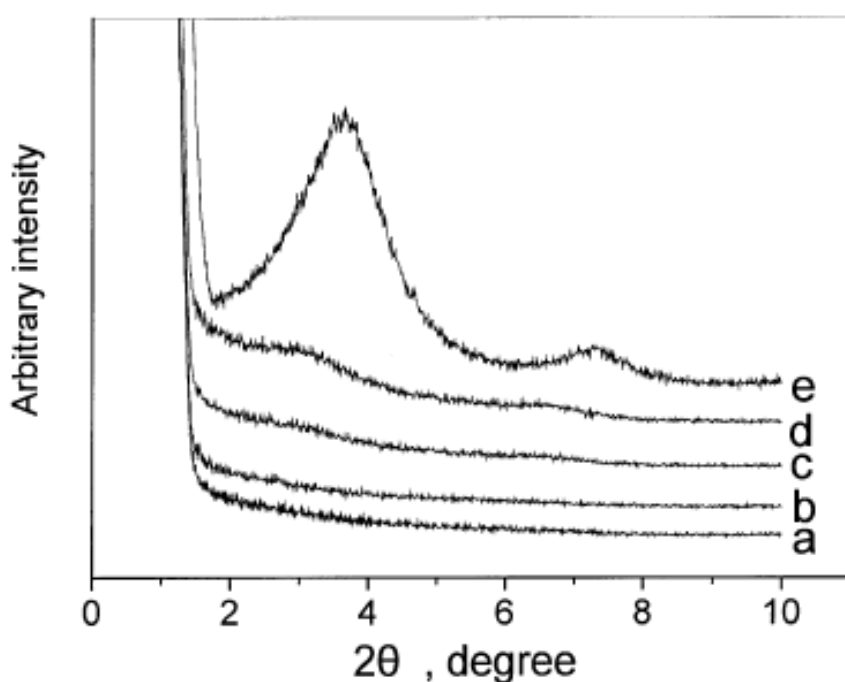


Figura 1.33: Spettri XRD di compositi PE-g-MA/Cloisite 20A 95/5 contenenti concentrazioni diverse di MA: a) 0.29%, b) 0.22%, c) 0.11%, d) 0.07%, e) Cloisite 20° [35].

Al contrario, Hotta e Paul [36] sostengono che la stessa Cloisite 20A subisce semplice intercalazione se si utilizza una quantità di PE-g-MA, con lo 0.9% di MA, inferiore al 33% in peso (Figura 1.34).

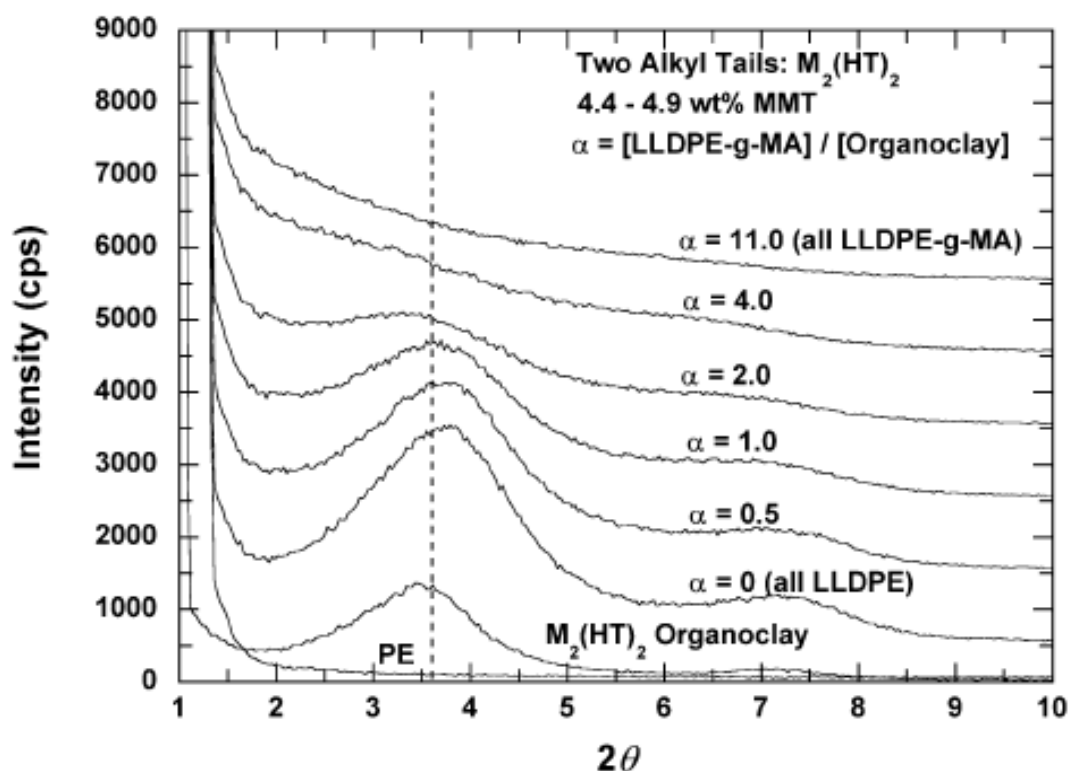


Figura 1.34: Spettri XRD di compositi LLDPE/LLDPE-g-MA/Cloisite 20A con concentrazione fissata di argilla (4.4-4.9% in peso) e rapporto $\alpha = \text{LLDPE-g-MA} / \text{Cloisite 20A}$ variabile [36].

Bafna [46] ottiene invece nanocompositi intercalati miscelando HDPE con il 12% in peso di PE-g-MA avente il 2% di MA. Queste conclusioni apparentemente discordanti possono essere giustificate se si considera che i fattori che influenzano lo sviluppo di una determinata morfologia nei nanocompositi sono moltissimi, quali, ad esempio, la quantità di silicato aggiunto, la natura del modificante organico, la quantità di compatibilizzante, il metodo di preparazione. Anche la struttura molecolare del polietilene e/o dei copolimeri PE-g-MA può essere determinante. Infatti, poiché per ottenere un nanocomposito è necessario che le catene polimeriche penetrino all'interno delle gallerie del silicato, potremmo pensare che sistemi lineari come HDPE o HDPE-g-MA possano essere più indicati rispetto a sistemi altamente ramificati come LDPE o LDPE-g-MA. Al contrario, gli stessi sistemi ramificati, proprio grazie al maggior ingombro sterico, potrebbero essere più efficienti, una volta penetrati all'interno delle gallerie del silicato, nel riuscire ad aumentare significativamente la spaziatura consentendo così di ottenere un elevato livello di intercalazione o addirittura l'esfoliazione. L'effetto della struttura del polimero, tuttavia, non è stata ancora adeguatamente studiata ed in letteratura è presente solo un lavoro di Xu [44], nel quale si confrontano nanocompositi preparati in condizioni simili a partire da HDPE e LDPE con un PE-g-MA preparato in laboratorio, avente struttura non nota, ed una MMT modificata con trimetil-esadecilammonio. I nanocompositi ottenuti, di composizione PE/PE-g-MA/argilla 91/6/3, 88/9/3,

82/15/3 e 76/21/3, sono intercalati e la spaziatura finale dei tattoidi risulta maggiore per la serie di nanocompositi che hanno come matrice polietilenica HDPE.

Ancora meno esplorato è l'effetto del grado di miscibilità del compatibilizzante con la matrice polietilenica, anche se si suppone che la compatibilizzazione tra argilla e PE possa effettivamente manifestarsi solo se il polietilene funzionalizzato è miscibile con il PE usato come matrice. In alcuni lavori sono stati ottenuti nanocompositi PE/PE-g-MA mediante un processo in due stadi: nel primo stadio l'argilla viene miscelata al PE-g-MA per ottenere un concentrato, mentre nel secondo stadio il concentrato è diluito con PE. Ovviamente, ci dovremmo aspettare che la dispersione omogenea delle lamelle di argilla all'interno della matrice del nanocomposito finale possa essere ostacolata o addirittura impedita se i due polimeri fossero immiscibili. Nella maggior parte dei casi, tuttavia, i nanocompositi sono preparati per miscelazione diretta nel fuso dei tre componenti. In questo caso, la miscibilità o immiscibilità della matrice con il compatibilizzante potrebbe influenzare, almeno cineticamente, le interazioni tra le lamelle di silicato ed il copolimero PE-g-MA. La mancanza di dati su questo argomento è sicuramente legata al fatto che la segregazione di fase e la miscibilità di polietileni con diverse strutture molecolari, sebbene oggetto di numerosissime pubblicazioni, è una questione ancora aperta.

Compatibilizzanti a base di copolimeri etilene-acido acrilico EAA, copolimeri etilene-acido metacrilico EMAA e relativi ionomeri

Le informazioni reperibili in letteratura sull'uso di matrici a base di copolimeri etilene-acido acrilico, sia statistici che ad innesto, e dei rispettivi monomeri, sono scarse [49-51], sebbene materiali di questo tipo siano stati ampiamente utilizzati come compatibilizzanti di miscele polimeriche oppure come additivi per migliorare le proprietà di adesione. Preston [47] ha descritto la sintesi di nanocompositi a partire da tre diversi copolimeri etilenici ed una bentonite organicamente modificata (B34) ed ha osservato, utilizzando l'analisi WAXD, che il terpolimero poli(etilene-co-metilacrilato-co-acido acrilico), permette di ottenere il miglior grado di intercalazione rispetto agli altri due copolimeri, EVA e poli(etilene-co-metilacrilato), EMA (Figura 1.35).

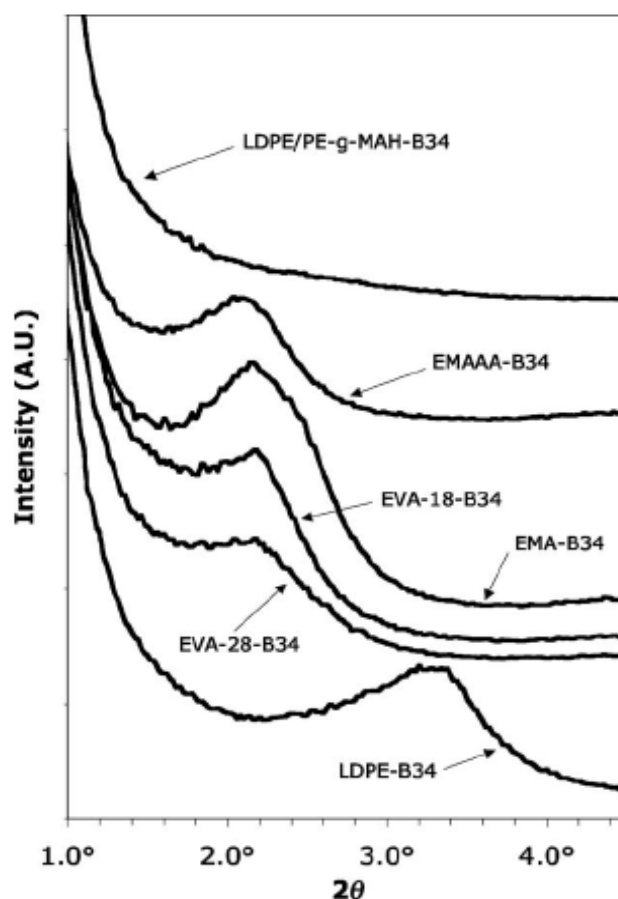


Figura 1.35: Spettri XRD di nanocompositi con diversa matrice polimerica contenuti il 5% in peso di Bentonite B34 [48].

La spaziatura della bentonite B34 passa da 2.8 nm nell'argilla tal quale e nel microcomposito con LDPE, a 4.5 nm nel nanocomposito EMAAA/B34 95/5. Questi autori concludono che le unità AA interagiscono efficacemente con la superficie dell'argilla.

In un recente lavoro, Fang [50] ha descritto la sintesi di un copolimero HDPE-g-AA contenente l'8.4% in peso di acido acrilico mediante la funzionalizzazione nel fuso di HDPE con 10 phr di AA e 0.2 phr di dicumilperossido. Gli autori hanno poi utilizzato questo HDPE-g-AA per produrre nanocompositi contenenti 2, 3 e 4 phr di una bentonite modificata con ioni trimetilottadecilammonio. L'assenza del picco di diffrazione (001) negli spettri WAXD e le micrografie TEM indicano che per questi sistemi si ha buona esfoliazione o intercalazione, dovuta, secondo gli autori, alla funzionalizzazione di HDPE con acido acrilico. I risultati dell'analisi FTIR dei residui dopo estrazione con solvente dei nanocompositi, dimostrerebbero anche che avviene una vera e propria reazione chimica tra i gruppi carbossilici della matrice polimerica e l'argilla.

Infine, Chrissopoulou et al. [51] hanno sintetizzato un copolimero a due blocchi etilene-acido metacrilico, PE-*b*-PMMA, e lo hanno utilizzato come compatibilizzante per nanocompositi a base

di HDPE e Cloisite 20A. Gli autori osservano uno spostamento graduale del picco di diffrazione basale dell'argilla da $2\theta = 3.15^\circ$ a $2\theta = 2.45^\circ$, accompagnato da una significativa diminuzione dell'intensità, quando la concentrazione di PE-*b*-PMAA nella matrice polimerica viene aumentata fino al 15% in peso. Sulla base dei dati diffattometrici, gli autori concludono che molto probabilmente, quando la concentrazione del compatibilizzante aumenta, il sistema raggiunge una morfologia mista intercalata-esfoliata, grazie all'intercalazione delle catene del copolimero nelle gallerie dell'argilla, possibile proprio in virtù della polarità conferita dai gruppi carbossilici.

In letteratura sono presenti altri lavori su nanocompositi ottenuti da ionomeri di copolimeri etilene-acido metacrilico. In particolare, Hsiao [52] ha studiato i compositi preparati da ionomeri EMAA, contenenti circa il 3.5% in moli di MAA, parzialmente neutralizzato (80%) con sodio o magnesio, e un'argilla organicamente modificata commerciale (Nanomer[®] I30 E, prodotta da Nanocor Inc.). Utilizzando l'analisi SAXS e TEM, gli autori osservano che i nanocompositi ottenuti dallo ionomero salificato con sodio sono prevalentemente esfoliati, mentre quelli ottenuti dallo ionomero salificato con magnesio sono solo debolmente esfoliati e presentano un picco di diffrazione netto relativo alla struttura intercalata corrispondente ad una spaziatura d_{001} di circa 3 nm. Inoltre, confrontando le proprietà reologiche di questi nanocompositi a matrice ionomerica con altri a matrice EVA, gli autori concludono che nei nanocompositi a matrice ionomerica sono presenti interazioni repulsive tra gli anioni nel polielettrolita e la superficie dell'argilla, caricata negativamente.

Infine, Shah, Hunter e Paul [49] hanno pubblicato un articolo molto dettagliato sulla preparazione, per estrusione, di nanocompositi ottenuti da uno ionomero EMAA commerciale (Surlyn[®] 8945, prodotto dalla Du Pont, contenente il 5.6% in moli di MAA, neutralizzato per il 39% con sodio), e da tipi diversi di argille. Sebbene nessuno dei nanocompositi ottenuti presenti un livello di esfoliazione confrontabile con quello che si ottiene per sistemi analoghi a matrice poliammide-6, il grado di dispersione dell'argilla e le proprietà meccaniche, variano sensibilmente a seconda del tipo di modificante organico della MMT. In particolare, mediante analisi TEM, WAXD, misure sforzo-deformazione e di impatto, gli autori dimostrano che è possibile ottenere un buon livello di esfoliazione dell'argilla e buone proprietà meccaniche quando si utilizzano:

1. modificanti organici con più di una coda alchilica
2. catene alchiliche particolarmente lunghe
3. modificanti organici contenti sostituenti 2-idrossietilici piuttosto che gruppi metilici
4. una quantità in eccesso di modificante organico rispetto alla capacità di scambio cationico dell'argilla inorganica.

1.3 Obiettivi della tesi

Come precedentemente illustrato, i copolimeri etilene-vinilacetato (EVA) ed altri copolimeri dell'etilene con comonomeri polari sono stati utilizzati in numerosi studi, negli ultimi dieci anni, sia come matrici per nanocompositi con argille organofile commerciali o sintetizzate ad hoc, sia come compatibilizzanti per nanocompositi a matrice polietilenica. Malgrado alcune apparenti incongruenze o, addirittura, evidenze contrastanti, dovute probabilmente a differenze sia nella composizione chimica e sterica dei polimeri e del tipo di modificante organico delle argille, sia nelle condizioni operative impiegate per la preparazione e la trasformazione dei prodotti, sia, infine, nelle tecniche di caratterizzazione morfologica e strutturale di questi ultimi, la dipendenza della struttura e delle proprietà dei compositi dal tipo di polimero e dal tipo di modificante organico può considerarsi sufficientemente chiarita, almeno nelle linee generali. In particolare, è stato dimostrato che un aumento del contenuto del comonomero polare facilita l'intercalazione o l'esfoliazione dell'argilla organofila. Inoltre, la modifica delle argille con tensioattivi contenenti gruppi ossidrilici liberi, come quello impiegato per la preparazione della Cloisite 30B, permette l'ottenimento di nanocompositi con elevato grado di esfoliazione, in particolare con i polimeri con maggiore polarità, come il Nylon-6 ed i copolimeri EVA con tenore di vinil acetato sufficientemente elevato, mentre le argille come le Cloisiti 20A e 15A, che hanno sostituenti organici di minore polarità, tendono a dare nanocompositi con struttura prevalentemente intercalata, sia con i polimeri polari suddetti, sia con gli altri copolimeri etilenici, sia, infine con le poliolefine addizionate di opportune quantità di compatibilizzanti.

Naturalmente, però, malgrado che il numero dei lavori scientifici apparsi in letteratura negli ultimi 10-15 anni sia ormai di diverse migliaia, alcuni aspetti della ricerca sono ancora ad uno stadio preliminare di approfondimento ed altri, pur estesamente investigati da parte di diversi ricercatori, e con tecniche diverse, presentano tuttora numerosi lati oscuri per i quali sono state offerte solo interpretazioni di tentativo, talvolta in conflitto tra di loro e/o con conclusioni precedentemente ritenute condivise ed affidabili.

Il presente lavoro di tesi ha come obiettivo l'approfondimento di alcuni di questi aspetti, brevemente indicati nel seguito.

1. Modifica, con tensioattivi di diversa struttura chimica, di argille sodiche caratterizzate da valori diversi della capacità di scambio di cationi (CEC), con l'obiettivo di valutare l'effetto della diversa concentrazione di sostituenti organici, all'interno delle gallerie, sulla distanza interlamellare e sulla tendenza delle argille a subire intercalazione o esfoliazione per miscelazione con polimeri diversi.

2. Modifica di argille sodiche con miscele di tensioattivi diversi per struttura chimica, in modo da valutare le caratteristiche e la tendenza alla dispersione su scala nanometrica in polimeri organici di argille organofile contenenti, all'interno delle gallerie, proporzioni variabili di ioni ammonio quaternari diversi. In letteratura è reperibile solo un articolo scientifico [53] nel quale si fa cenno alla sintesi ed alla utilizzazione di un'argilla organofila di questo tipo.
3. Indagine sul comportamento della Cloisite 30B, e di altre argille modificate con tensioattivi di struttura simile a quello usato commercialmente per la produzione della Cloisite 30B, nei confronti della decomposizione termica e termo-ossidativa. L'obiettivo è quello di chiarire la natura e l'origine del nuovo riflesso XRD che si osserva, ad angoli maggiori rispetto a quello dell'argilla di partenza, per molti nanocompositi preparati per miscelazione di EVA e di altri polimeri con la Cloisite 30B. L'interpretazione che, dai lavori reperibili nella letteratura scientifica, appare più plausibile, è che detto nuovo riflesso sia dovuto alla parziale decomposizione termica dei sostituenti organici presenti nelle gallerie, con conseguente riduzione della distanza interlamellare. Gli studi sulla degradazione termica della Cloisite 30B, eseguiti mediante analisi termogravimetrica, hanno infatti dimostrato che la perdita in peso di questa argilla inizia già a temperature, nell'intorno dei 180°C, che possono essere raggiunte nel corso della preparazione dei nanocompositi. Appare tuttavia strano che, come sarà meglio descritto nel seguito, il nuovo riflesso XRD in questione non sia mai stato osservato per i nanocompositi contenenti il Nylon-6 come matrice, malgrado che, per la loro preparazione si usino in genere temperature dell'ordine dei 250°C.
- 4 Indagine sull'effetto della procedura di preparazione dei nanocompositi sulle loro caratteristiche morfologiche e strutturali. Uno degli aspetti più dibattuti e ancora non definitivamente chiariti del meccanismo di delaminazione delle argille organofile all'atto della miscelazione con polimeri fusi riguarda l'effetto degli sforzi di taglio esercitati sugli agglomerati ed i tattoidi delle argille stesse. Secondo alcuni autori, infatti, l'esfoliazione delle lamelle di silicato avviene come ultimo stadio di processi di intercalazione di catene polimeriche all'interno delle gallerie, i quali si manifestano, indipendentemente dalla applicazione di sforzi di taglio, grazie alla affinità chimico-fisica tra il polimero e la superficie delle lamelle dell'argilla. Secondo questa interpretazione, gli sforzi di taglio generati dalla miscelazione o estrusione sono tuttavia utili, ma prevalentemente per assicurare la dispersione omogenea delle lamelle nella massa del polimero. Secondo altri autori, invece, l'esfoliazione delle lamelle esterne dei pacchetti di silicato avviene grazie alla applicazione di sforzi di taglio su di esse e l'affinità chimico-fisica tra catene polimeriche e superficie di tali lamelle servirebbe solo a garantire la stabilità della dispersione così ottenuta. In altri termini, per questi autori, l'intercalazione non deve essere

considerata come precursore della esfoliazione. Allo scopo di gettare nuova luce su questo dibattuto argomento, nel Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università di Pisa sono stati intrapresi studi circa l'effetto delle condizioni operative usate per la preparazione dei nanocompositi sulla loro struttura e morfologia. In particolare, i nanocompositi sono stati sintetizzati usando diverse procedure che prevedono, o meno, la applicazione di sforzi meccanici, come la miscelazione nel fuso, la fusione statica di miscele di polveri di argilla e polimero preformate e la miscelazione in soluzione. Nel presente lavoro di tesi, questo studio è stato esteso, in particolare, alla preparazione e caratterizzazione di nanocompositi a base di Nylon-6 con la Cloisite 30B.

2. MATERIALI E TECNICHE SPERIMENTALI

2.1 Le argille

Nel presente lavoro di tesi sono state utilizzate diverse argille organicamente modificate e non organicamente modificate, sia commerciali che ottenute in laboratorio mediante scambio ionico a partire dai due componenti .

In tabella 2.1 è riportato un elenco delle argille utilizzate, con alcune loro caratteristiche e le rispettive aziende produttrici.

Nome commerciale	Agente modificante	% in peso di organico	MER ⁽¹⁾	Densità ⁽²⁾	d ₍₀₀₁₎ ⁽³⁾
Cloisite [®] 20A	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array} $	38,5	95	1,77	22,4 Å
Cloisite [®] 30 B	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	30	90	1,98	18,5 Å
Cloisite [®] Na ⁺	Nessuno		92.6	2.86	11,7 Å
Dellite [®] LVF	Nessuno		105	0.65	12,5 Å
Dellite [®] HPS	Nessuno		128	0.65	14,5 Å

⁽¹⁾ Il valore del MER, numero di milliequivalenti di tensioattivo usati per 100 g di argilla. ⁽²⁾ La densità è espressa in (g/cc). ⁽³⁾ Il valore riportato è quello sperimentale.

Tabella 2.1: Caratteristiche delle argille utilizzate.

Cloisite 20A

Le argille prodotte dalla Souther Clay Products, sono delle montmorilloniti modificate con sali di ammonio quaternario (Figura 2.1).

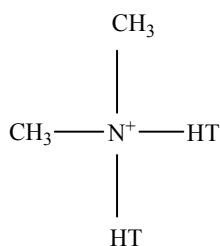


Figura 2.1: Struttura del modificante organico (2M2HT).

Il modificante organico, dimethyl dihydrogenatedtallow (2M2HT), ha due code organofile (HT) completamente idrogenate formate per il 65% da C18, per il 30% da C16 e per il 5% da C14.

La differenza tra la 20A e le altre sta nella quantità di modificante organico impiegato (MER), che si traduce in una diversa percentuale in peso di organico: 38.5 per la Cloisite 20A, 42.4 per la Cloisite 15A e 45.2 per la Cloisite 6A.

Cloisite 30B

La Cloisite[®] 30B, prodotta dalla Southern Clay è una montmorillonite modificata con sali di ammonio quaternario.

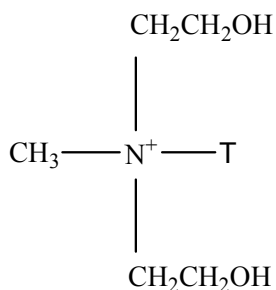


Figura 2.2 :Struttura del modificante organico (MT2EtOT).

Il modificante organico, la cui struttura è mostrata in Figura 2.2, presenta una sola coda organofila non completamente idrogenata formata per il 65% da C18, per il 30% da C16 e per il 5% da C14.

La presenza di una coda organofila e soprattutto la presenza dei gruppi -CH₂CH₂OH rendono questo tipo di argilla più polare delle Cloisiti 20A, 15A e 6A.

Cloisite sodica

La Cloisite[®] Na⁺ è prodotta dalla Southern Clay ed è una montmorillonite naturale con CEC pari a 92.5.

Dellite LVF

L'argilla è prodotta dalla Laviosa ed è una bentonite con CEC pari a 105.

Dellite HPS

L'argilla è prodotta dalla Laviosa ed è una bentonite con CEC pari a 128.

2.2 I Polimeri

I polimeri usati come matrice sono poliolefine funzionalizzate (EVA 14, EVA 28, Polibond 3009) con anidride maleica e vinilacetato. Ne riportiamo di seguito un elenco con alcune proprietà in Tabella 2.2.

Nome Polimero	Nome commerciale	Produttore	Caratteristica	MFI (g/10min) ASTM D1238⁽¹⁾
<i>EVA 14</i>	<i>Greenflex[®] FC 45</i>	<i>Polimeri Europa</i>	<i>Copolimero di LLDPE con 14% in peso di vinilacetato</i>	<i>0,3</i>
<i>EVA 28</i>	<i>Greenflex[®] FC 45</i>	<i>Polimeri Europa</i>	<i>Copolimero di LLDPE con 28% in peso di vinilacetato</i>	<i>2,5-6</i>
HDMA	Polybond [®] 3009	Crompton	HDPE con 1% in peso di anidride maleica	5

⁽¹⁾ Il MFI è determinato a 190°C/2.16 Kg secondo la norma ASTM D1238.

Tabella 2.2: Polimeri utilizzati e loro caratteristiche.

Eva 14

E' prodotto dalla Polimeri Europa ed è un copolimero a base di etilene e vinilacetato, contenente circa il 14% in peso di VA. Questo polimero si presta bene ad essere utilizzato per produrre film soffiati.

Eva 28

E' prodotto dalla Polimeri Europa ed è un copolimero a base di etilene e vinilacetato, contenente circa il 28% in peso di VA. Questo polimero è indicato per compounding, ha media fluidità ed elevata appiccicosità. Infatti è adatto per la produzione di collanti termofusibili nei settori dell'imballaggio.

Polibond 3009

Realizzato dalla Crompton è un polietilene ad alta densità aggraffato con 1% in peso di anidride maleica. E' raccomandato come compatibilizzante per vetro, mica, fibre di legno e altri filler come nei compositi del polietilene. Inoltre è indicato come compatibilizzante per miscele di PE con polimeri polari come Nylon e EVOH.

2.3 I Tensioattivi

Come già detto alcune argille sono state modificate con vari tensioattivi di cui in seguito sono riportate alcune loro caratteristiche.

Nome commerciale	Nome	Produttore	Caratteristica	Densità (Kg/m³)	Peso molecolare
Ethoquad® O/12 PG	Oleylmethylbis(2-hydroxyethyl) ammonium chloride	Akzo Nobel	Liquido 25C°	986	403
Arquad HC pastilles	Di(hydrogenated tallow)dimethylammonium Chloride	Akzo Nobel	Solido 25C°	960	523
Arquad HT 50	hydrogenated tallowtrimethylammonium chloride	Akzo Nobel	Liquido 25C°	890	327.5

Tabella 2.3:Modificanti utilizzati e loro caratteristiche.

Ethoquad O/12 PG

Si tratta di un modificante prodotto dalla Azko Nobel in forma liquida a temperatura ambiente, con PH compreso tra 6-8 e con temperatura di inizio ebollizione pari a 187 °C. Questo tensioattivo è dotato di una elevata solubilità in acqua e in etanolo.

Arquad HC pastilles

Questo modificante è prodotto dalla Akzo Nobel in pasticche, solubili in acqua (5-10 % a 40 °C) alcol etilico, alcol propilico e in numerosi solventi clorurati.

Presenta due code organofile formate per il 64% da C18, per il 31% da C16, per il 4% da C14 e per l' 1% da C12.

Viene utilizzato soprattutto come additivo in pigmenti e come agente emulsionante in soluzioni acquose.

Arquad HT-50

E' prodotto dalla Akzo Nobel in soluzione con acqua e isopropanolo (13% acqua e 37 % in isopropanolo). Presenta una sola coda organofila formata per il 64% da C18, per il 31% da C16, per il 4% da C14 e per l' 1% da C12.

E' utilizzato industrialmente nella produzione della carta e dell' inchiostro.

2.4 Tecniche sperimentali e apparecchiature

2.4.1 Preparazione dei nanocompositi

I nanocompositi sono stati preparati secondo tre diverse tecniche sperimentali:

- Intercalazione diretta del polimero fuso
- Intercalazione in soluzione
- Miscela delle polveri.

Intercalazione diretta del polimero fuso

L'argilla è stata miscelata con il polimero in Brabender ad una temperatura di lavoro tale da poter lavorare facilmente la miscela polimero-argilla (120 °C per EVA 14/28, 150 per Polibond 3009 e 240 per Nylon 6). I polimeri sono stati preventivamente essiccati per alcune ore in una stufa riscaldata sotto vuoto, mentre le argille sono state usate tal quali.

Il programma di miscelazione prevede una fase iniziale di caricamento del materiale di circa 2.5 minuti, con una velocità dei rotori di 30 rpm. Ultimato il caricamento, la camera di miscelazione è

protetta con un flusso di azoto per evitare fenomeni di termo-ossidazione e la velocità dei rotori è portata a 60 rpm per 10 minuti. Il momento torcente applicato viene registrato durante le preparazioni. A seconda della viscosità del polimero la temperatura all'interno del brabender poteva aumentare, rispetto al valore impostato, di 10-30°C durante la miscelazione.

I prodotti sono stati quindi stampati per compressione in una pressa Carver con stampo in acciaio inox per produrre dei campioni (dischi di 20 mm di diametro e dello spessore di 2mm) per l'analisi diffrattometrica.

Intercalazione in soluzione

Le prove in soluzione sono state eseguite per le miscele Cloesite 30B e Nylon 6, in modo da poter verificare e in seguito giustificare il comportamento anomalo della 30B con tale polimero.

5 gr di Nylon e 100 ml di acido formico sono stati miscelati all'interno di una beuta e posti sotto agitazione a freddo per 1h. Veniva quindi aggiunta gradualmente la Cloisite 30B sotto agitazione per 24 h a freddo. La soluzione polimero/argilla viene poi precipitata in acqua distillata a freddo e poi lavata più volte in metanolo. Una volta filtrata la sospensione si passa all'essiccamento in stufa sottovuoto a temperatura ambiente per 12 h. La miscela essiccata viene poi pressata per ottenere dei campioni da sottoporre ai raggi-X.

Miscela delle polveri

Prima di tutto i pellets del polimero vengono raffreddati con azoto e macinati con cura in mulino. Successivamente la polvere ottenuta viene adeguatamente essiccata in stufa sotto vuoto.

La successiva fase prevede la compressione a temperature adeguate della miscela di polimero e argilla in una pressa su stampi di acciaio inox. Si ottengono così dei provini pronti per l'analisi diffrattometrica.

2.4.2 Tecniche di caratterizzazione

Raggi X

Gli spettri ai raggi-X sono stati eseguiti a temperatura ambiente con un diffrattometro Siemens D 500 Krystalloflex 810 che utilizza radiazioni di CuK_α , filtrate da un prisma di Nichel, con lunghezza d'onda pari a $1,54\text{\AA}$. La diffrazione è stata studiata analizzando i valori dell'angolo 2θ compresi tra $1,5^\circ$ e 30° e usando una velocità di scansione di $0,03^\circ/\text{s}$.

Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica (TGA) permette di analizzare il comportamento di un materiale, sottoposto a riscaldamento secondo un gradiente di temperatura noto, rivelandone le variazioni di peso e valutandone così la stabilità termica.

I diagrammi della TGA riportano l'andamento del peso del campione in funzione della temperatura, nonché la sua derivata. Il primo diagramma ha un andamento monotonamente decrescente mentre il secondo presenta dei picchi in corrispondenza dei punti di massima velocità di decremento ponderale.

La TGA si può realizzare in presenza di aria, quindi in atmosfera ossidante, o in corrente di azoto, quindi in atmosfera inerte. La differenza fondamentale che si osserva, a parità di tutte le altre condizioni quali la composizione del campione ed il gradiente di temperatura, è la dipendenza della temperatura, alla quale si verificano i processi che danno luogo ad una perdita di peso, dalla natura (ossidante o inerte) dell'atmosfera di prova. In particolare, in aria i processi generalmente si verificano a temperature minori di quelle corrispondenti ai processi che avvengono in azoto, a causa dell'effetto ossidativi dell'aria sui materiali organici.

In questo lavoro di tesi le analisi sono state realizzate con una velocità di riscaldamento di $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in un atmosfera di aria e azoto da 30°C a 950°C .

Analisi ICP

L'analisi ICP per verificare il CEC dichiarato delle argille, è stata condotta con il metodo degli standard come descritto in letteratura [56].

Gli standard sono soluzioni di un complesso del rame, composto da CuSO_4 e Tritilentetrammina. Tale complesso è in grado di penetrare nelle gallerie delle argille e sostituire il sodio molto velocemente. Misurando tramite l'ICP il rame in soluzione residuo, si può risalire al rame assorbito e in seguito al CEC. La soluzione degli standard è ottenuta sciogliendo il CuSO_4 in un pallone da 100 ml a cui poi va aggiunta l'ammina e poi acqua distillata per portare a volume. Facendo prelievi

variabili di tale soluzione e diluendoli nella stessa quantità volumetrica si ottengono soluzioni a diverse concentrazioni, utilizzabili per la retta di taratura.

Le argille invece vanno sottoposte a contatto con la soluzione del complesso per 48 h in agitazione magnetica.

Analisi SEM

L'analisi morfologica delle superfici di frattura criogenica dei campioni è stata effettuata mediante il microscopio a scansione elettronica JEOL T300.

La superficie del campione è resa elettricamente conduttiva mediante deposizione di uno strato sottilissimo di oro. Sono possibili ingrandimenti da 10 a 20000 X, generalmente minori rispetto a quelli ottenibili per l'analisi TEM.

Analisi POM

La morfologia dei campioni è stata analizzata ad un microscopio a luce polarizzata Ortholux Leitz equipaggiato di una piastra portavetrini riscaldante della Linkam TMS 93 e di una camera digitale JVC TK-1085E. Un piccolo frammento di un campione, disposto su un vetrino, è stato riscaldato sulla piastra con una velocità di 30°C/min fino a 250°C e pressato con un vetrino coprioggetti per ottenere un film di spessore di 80-100 micron. Le micrografie sono state fatte a 250°C e dopo il successivo raffreddamento, condotto ad una velocità di 1°C/min, sino a temperatura ambiente.

2.4.3 Modifica delle argille

In questa fase della tesi si è scelto di sottoporre tutte e tre le argille alla stessa procedura di modifica.

5 gr di argilla setacciata a 75 µm viene sciolta ed agitata in una soluzione acqua/etanolo (100 ml di acqua distillata e 60 ml di etanolo) per 1 h a 60 °C.

Viene poi aggiunto il modificante organico (con un eccesso del 20 % rispetto alla quantità stechiometrica), sciolto in una soluzione di 40 ml di etanolo puro. Il sistema è poi mantenuto sotto agitazione per 24 h a 60 °C in bagno d'olio.

Si procede con una serie di lavaggi e filtrazioni con una soluzione 1:1 di acqua distillata e etanolo all'ebollizione. Per migliorare la fase di lavaggio successivamente l'argilla è dispersa e filtrata in etanolo puro bollente. Segue poi la fase di essiccamento sottovuoto a 60 °C per 24 h.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Determinazione del CEC delle argille sodiche.

Le argille sodiche commerciali disponibili nel laboratorio sono quelle, prodotte dalla Southern Clay Products Inc. e dalla Laviosa, indicate nella Tabella 3.1 con i valori nominali, dichiarati dal produttore, della capacità di scambio cationico (CEC). Come può rilevarsi, a fronte di un CEC di 92.6 meq/100 g della Cloisite- Na^+ , i due campioni di Dellite prodotti dalla Laviosa hanno capacità di scambio molto più elevate e potrebbe dunque essere molto interessante confrontare la struttura ed il comportamento delle argille organicamente modificate ottenibili da queste argille sodiche con quelli delle analoghe argille ottenute per scambio ionico dalla Cloisite- Na^+ .

Allo scopo di verificare l'esattezza dei valori del CEC delle tre argille sodiche riportati nelle schede tecniche fornite dal produttore, sono state eseguite le analisi ICP su ciascuna di esse, con le modalità indicate nella parte sperimentale. I risultati ottenuti, pure riportati nella Tabella 3.1, mostrano una soddisfacente concordanza tra i valori nominali e quelli sperimentali del CEC per la Cloisite- Na^+ e per la Dellite LVF. Al contrario, per la Dellite HPS è stato misurato un valore nettamente più basso, addirittura minore di quello della Dellite LVF.

Tabella 3.1: Valori del CEC delle argille sodiche.

Argilla	CEC nominale (meq/100 g)	CEC sperimentale (meq/100 g)
Cloisite- Na^+	92.5	92.18
Dellite LVF	105	103.97
Dellite HPS	128	98.37

Il motivo della discordanza rilevata per la capacità di scambio della Dellite HPS non è noto. Nelle prove di modifica organica descritte nei paragrafi successivi sono state in genere adoperate le due argille sodiche Cloisite- Na^+ e Dellite LVF, la cui struttura e composizione è sembrata maggiormente affidabile. Per alcune prove, tuttavia, si è usata anche la Dellite HPS, ma, come sarà descritto nel seguito, le analisi effettuate su tutte le argille modificate hanno confermato la correttezza del valore del CEC determinato sperimentalmente mediante analisi ICP. Pertanto, si deve concludere che il campione di Dellite HPS in nostro possesso non ha le caratteristiche dichiarate nella scheda tecnica dal produttore.

3.2 Modifica delle argille sodiche.

Le argille sodiche sono state modificate organicamente mediante scambio ionico con tre tensioattivi commerciali, prodotti dalla Akzo-Nobel: Ethoquad O/12, Arquad HC e Arquad HT-50. Il primo tensioattivo è stato scelto con lo scopo di preparare un'argilla organicamente modificata con struttura molto simile a quella della Cloisite 30B e di verificare l'effetto della presenza di un eccesso di tensioattivo e della successiva purificazione mediante estrazione con solventi sui fenomeni di degradazione termica o chimica che, in molti studi riportati nella letteratura scientifica, sono stati rilevati per la Cloisite 30B.

Il secondo tensioattivo, a seconda della proporzione usata per la modifica della Cloisite- Na^+ , dovrebbe fornire argille identiche alla Cloisite 20A o alla Cloisite 15A della Southern Clay Products Inc. Con la Dellite LVF, la modifica con Arquad HC dovrebbe fornire argille caratterizzate, anche dopo estrazione dell'eventuale eccesso di tensioattivo, da un contenuto di organico più elevato e, di conseguenza, da una distanza interlamellare maggiore di quella dell'analoga argilla prodotta a partire dalla Cloisite- Na^+ .

Il terzo tensioattivo è simile all'Arquad HC dal punto di vista della polarità, dato che contiene soltanto gruppi alchilici legati all'atomo di azoto, ma, come l'Ethoquad O/12 contiene un solo gruppo alchilico lungo (tallow).

Sono state infine realizzate modifiche delle argille sodiche usando miscele dei due tensioattivi Ethoquad ed Arquad HC, in modo da verificare la struttura e le proprietà di argille organofile contenenti, nelle gallerie interlamellari, miscele di sostituenti organici di diversa composizione.

Per una corretta valutazione dei risultati ottenuti attraverso modifica delle diverse argille sodiche con i diversi tensioattivi e loro miscele, appare importante determinare preliminarmente le composizioni teoricamente attese per i vari prodotti, in termini di contenuto di organico. I calcoli sono stati effettuati tenendo conto dei valori dichiarati del CEC delle diverse argille sodiche. Riportiamo in dettaglio il calcolo per la Cloisite- Na^+ e per l'argilla da essa ottenuta per modifica con Arquad HC.

La Cloisite- Na^+ ha un CEC di 92,6 meq/100 g e quindi contiene 2,129 g di ioni Na^+ /100 g.

Dopo modifica con un tensioattivo, gli ioni Na^+ sono asportati e restano 97,871 g di silicato inorganico ed una quantità di organico calcolabile facilmente moltiplicano il peso dello ione ammonio quaternario impiegato per il CEC. Nel caso di trattamento con Arquad HC, il peso dello ione quaternario 2M2HTN⁺ è 528,737, e la quantità di organico risulta di 48,961 g. Il peso totale dell'argilla modificata, ottenuta da 100 g di Cloisite- Na^+ , risulta dunque pari a $97,871 + 48,961 = 146,832$ g, e la percentuale di organico è $48,961/146,832\% = 33,3449\%$.

I risultati dei calcoli effettuati per le diverse argille ed i diversi modificanti sono in Tabella 3.2.

Tabella 3.2: Contenuto teorico di sostanza organica nelle argille ottenute dalle diverse argille sodiche per modifica con Arquad HC, Ethoquad O/12 ed Arquad HT-50.

	CEC meq/100 g	Na ⁺ g	Inorg. g	R ₄ N ⁺ g	Totale g	Org. %
<u>Cloisite-Na⁺</u> Arquad HC	92,6	2,129	97,871	48,961	146,832	33,3449
<u>Cloisite-Na⁺</u> Ethoquad O/12	92,6	2,129	97,871	33,289	131,160	25,380
<u>Cloisite-Na⁺</u> Arq-Eth 50/50	92,6	2,129	97,871	41,125	138,996	29,587
<u>Dellite LVF</u> Arquad HC	105	2,414	97,586	55,517	153,103	36,261
<u>Dellite LVF</u> Ethoquad O/12	105	2,414	97,586	37,747	135,333	27,892
<u>Dellite LVF</u> Arquad HT	105	2,414	97,586	31,440	129,026	24,367
<u>Dellite LVF</u> Arq-Eth 50/50	105	2,414	97,586	46,632	144,218	32,334
<u>Dellite LVF</u> Arq-Eth 20/80	105	2,414	97,586	41,301	138,887	29,737
<u>Dellite HPS</u> Arquad HC	128	2,943	97,057	67,678	164,736	41,083
<u>Dellite HPS</u> Arquad HT	128	2,943	97,057	38,327	135,384	28,310

È tuttavia importante sottolineare che le quantità teoriche di sostanza organica riportate nella Tabella 3.2, ipoteticamente considerate come rappresentabili attraverso il peso teorico di ioni ammonio quaternario, rappresentano solo valori approssimati per difetto della perdita in peso rilevabile attraverso le misure termogravimetriche (TGA) effettuate in atmosfera ossidante in un intervallo di temperatura tra 150 e 800°C. Tali misure, pur essendo state depurate dalla perdita in peso dovuta all'umidità (in genere valutabile attorno al 2 %), forniscono valori della perdita in peso totale derivante dalla degradazione della sostanza organica e dalla perdita di acqua chimicamente legata (gruppi ossidrilici presenti nella struttura del silicato). La differenza attesa tra la perdita in peso determinata mediante TGA ed il contenuto reale di sostanza organica è valutabile in qualche unità percentuale. Ad esempio, per la Cloisite 20A prodotta commercialmente dalla Southern Clay Products Inc. per modifica della Cloisite-Na⁺ (CEC = 92,6 meq/100 g) con 95 meq/100 g di Arquad HC, dovrebbe aversi, secondo i calcoli riportati sopra, un contenuto di organico un po' maggiore del valore di 33,35% riportato in Tabella 3.2, per tener conto del leggero eccesso di tensioattivo usato per la modifica, ma che risulterebbe comunque minore della perdita per ignizione indicata nella scheda tecnica di detta argilla (38%). Con tali precisazioni, tuttavia, i valori calcolati del contenuto di sostanza organica delle argille modificate possono utilmente servire per una valutazione, sia pure approssimata, del grado di sostituzione degli ioni sodio raggiunto nelle diverse preparazioni.

3.2.1 Modifica delle argille con Ethoquad O/12

Modifica della Cloisite- Na^+

Una sospensione di 5 gr di argilla in una miscela formata da 100 ml di H_2O distillata e 60 ml di etanolo è stata riscaldata a $60\text{ }^\circ\text{C}$ per 1 h in bagno d'olio sotto agitazione meccanica. Alla sospensione è stata quindi aggiunta una soluzione formata da 40 ml di etanolo e 1,9 gr di tensioattivo (quantità calcolata con un eccesso del 20%) e la miscela è stata tenuta sotto agitazione meccanica per 2 h a $60\text{ }^\circ\text{C}$. L'argilla organofila forma un precipitato bianco che viene separato per filtrazione su buckner e lavato ripetutamente sul filtro, dapprima con miscela acqua/etanolo 50/50 e successivamente con etanolo bollente. Questo trattamento dovrebbe eliminare dall'argilla praticamente tutto il tensioattivo non legato ionicamente. Il prodotto è stato poi essiccato in stufa sotto vuoto a 60°C per 12 h e successivamente conservato in essiccatore fino al momento dell'uso.

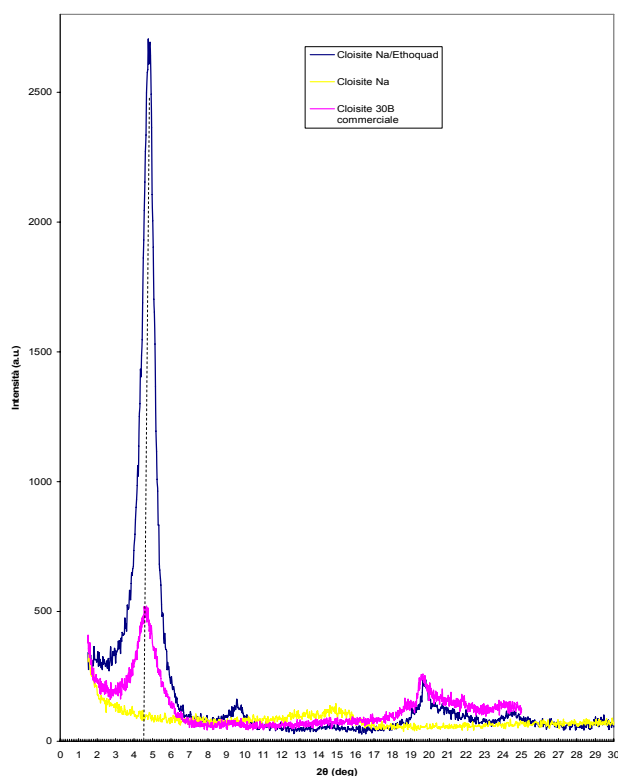


Figura 1.1: Analisi XRD della Cloisite sodica anidra, della Cloisite modificata con Ethoquad O/12 dopo 2h di reazione e della Cloisite 30B commerciale.

In Figura 1.1, lo spettro XRD dell'argilla ottenuta è confrontato con quelli della Cloisite- Na^+ e della Cloisite 30B commerciale. La Figura mostra che la modifica con Ethoquad della Cloisite sodica ha provocato lo spostamento del riflesso basale di quest'ultima da $2\theta \approx 8^\circ$ a $2\theta \approx 4,7^\circ$. Ciò dimostra che la spaziatura di circa 1 nm dell'argilla sodica ha subito una forte espansione, fino a 1,88 nm, a seguito della sostituzione degli ioni sodio con gli ioni ammonio quaternario del tensioattivo. Nella Figura è riportato anche lo spettro della Cloisite 30B commerciale che è caratterizzato da un riflesso basale con la stessa posizione angolare dell'argilla modificata con

Ethoquad. La diversa intensità dei riflessi non è significativa, in quanto dovuta alla diversa forma fisica dei due campioni di polveri esaminati, legata presumibilmente ai diversi trattamenti subiti dopo la loro preparazione. La similitudine degli spettri XRD delle due argille modificate indica che il trattamento della Cloisite sodica con Ethoquad ha effettivamente portato alla sostituzione praticamente completa degli ioni sodio con gli ioni ammonio quaternario. Dato che la struttura chimica del tensioattivo adoperato per la modifica è molto simile a quella del tensioattivo usato commercialmente per la produzione della Cloisite 30B (il radicale "tallow" di quest'ultima è sostituito, nell'Ethoquad, dal radicale oleile) non è sorprendente che la struttura delle due argille, come rivelata dagli spettri XRD, risulti praticamente identica.

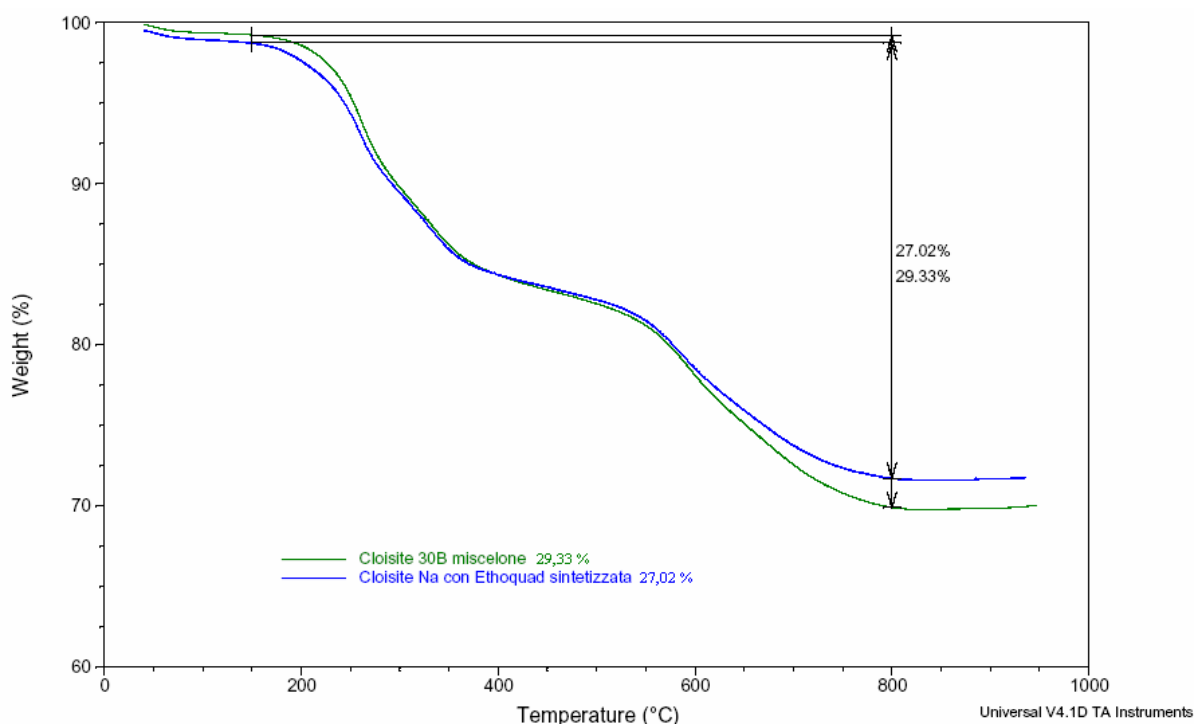


Figura 1.2: Analisi TGA della Cloisite sodica modificata con Ethoquad O/12 e Cloisite 30B.

Nella Figura 1.2 sono confrontati i tracciati dell'analisi termogravimetrica delle due argille modificate.

L'analisi TGA dimostra che il meccanismo della degradazione termo-ossidativa delle due argille modificate è molto simile. La perdita in peso dei campioni di argilla avviene in più stadi, riferibili a: 1) perdita di acqua adsorbita, ma non chimicamente legata; 2) degradazione della parte organica; 3) perdita di acqua chimicamente legata (eliminazione dai gruppi ossidrilici presenti nella struttura del silicato). Nei tracciati TGA di Figura 1.2, la perdita di acqua libera si manifesta con una riduzione del peso del 2% circa, a temperature di poco superiori ai 100°C. La maggiore perdita in peso, prevalentemente dovuta alla degradazione del contenuto di organico, si manifesta a partire dai 180°C ed è praticamente completa prima degli 800°C. Tale degradazione avviene in due stadi: il

primo, tra i 180 ed i 370°C circa, con massimo di velocità nell'intorno dei 270°C, ed il secondo, tra i 500 e gli 800°C, con massimo di velocità nell'intorno dei 630°C. L'andamento osservato, che è qualitativamente identico per le due argille modificate, confermando ancora una volta la loro similitudine strutturale, è in ottimo accordo con quello riportato da Edwards et al. [55]. Esso è invece assai diverso da quello riportato per la Cloisite 30B da Monticelli et al. [56]. Secondo questi autori, infatti, la degradazione della Cloisite 30B, realizzata in atmosfera inerte, si manifesta ancora in due stadi, il secondo dei quali è già praticamente completo a 450°C circa. Anche se le nostre analisi, come quelle di Edwards, sono state condotte in atmosfera ossidante, sembra piuttosto improbabile che la differenza di comportamento rispetto a quanto riportato da Monticelli et al. sia attribuibile alle diverse condizioni usate per le misure. Infatti, sembrerebbe logico attendersi una maggiore stabilità dell'argilla per le misure fatte in atmosfera inerte ed una più veloce degradazione per quelle eseguite in presenza d'aria. Sulla base dei risultati di Monticelli et al. sembrerebbe invece vero il contrario. Questo punto merita ulteriori approfondimenti.

Dai risultati da noi ottenuti, è tuttavia possibile concludere che la perdita in peso della argilla modificata con Ethoquad O/12, pari al 27,02%, è in ottimo accordo con il valore del contenuto di organico (25,38%) teoricamente calcolato in Tabella 3.2 sulla base del CEC della Cloisite sodica di partenza. Ciò conferma la sostituzione praticamente completa degli ioni sodio nelle gallerie dell'argilla. I risultati delle misure dimostrano anche che la perdita in peso dell'argilla da noi sintetizzata è solo di poco inferiore rispetto a quella (29,33%) della Cloisite 30B commerciale che contiene probabilmente del tensioattivo in eccesso non legato.

Modifica della Dellite LVF

Dato che il CEC della Dellite LVF (105 meq/100 g) supera quello della Cloisite- Na^+ (92,6 meq/100 g) del 13% circa, il trattamento con il tensioattivo Ethoquad O/12 dovrebbe comportare lo scambio di una quantità di cationi ammonio quaternario altrettanto maggiore e, di conseguenza, anche l'altezza delle gallerie nei pacchetti di lamelle di silicato dovrebbe risultare incrementata. Più precisamente, ammettendo che l'aumento di altezza delle gallerie sia direttamente proporzionale alla quantità di cationi organici intercalati all'atto della reazione di scambio ionico, la distanza interlamellare della Dellite LVF modificata con Ethoquad dovrebbe risultare dell'ordine di 2,0 nm, contro i 1,88 nm della analoga argilla modificata preparata dalla Cloisite- Na^+ . Analogamente, il contenuto di sostanza organica teoricamente calcolato in Tabella 3.2 risulta pari al 27,9% e, di conseguenza, la perdita in peso misurata mediante analisi termogravimetrica dovrebbe risultare maggiore (circa 30%) di quella registrata per l'argilla ottenuta modificando con Ethoquad la Cloisite- Na^+ (27%).

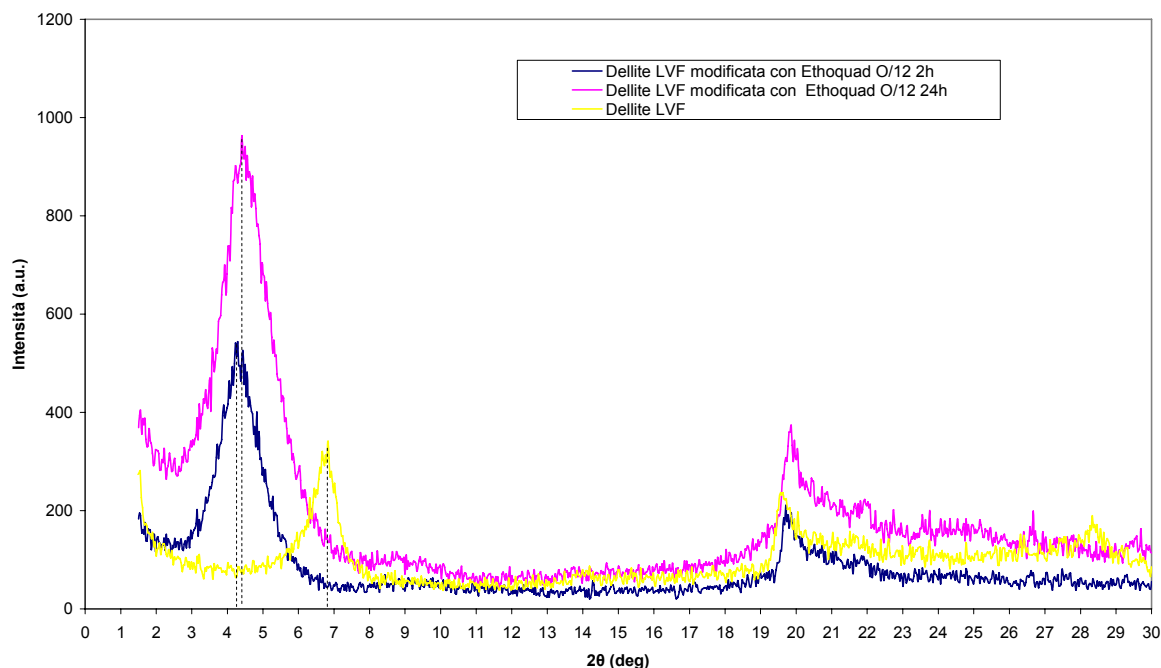


Figura 3.3: Spettri XRD della Dellite LVF prima e dopo trattamento con Ethoquad O/12 a 2 e 24h di reazione.

Nella Figura 3.3 sono riportati gli spettri XRD di due campioni di Dellite LVF modificata per scambio ionico con Ethoquad O/12, realizzato per tempi diversi (2 e 24h), assieme a quello dell'argilla sodica di partenza. Gli spettri delle due argille modificate sono praticamente identici: essi mostrano un riflesso piuttosto intenso e simmetrico a $4,2-4,3^\circ$, corrispondente ad una spaziatura di 2,0-2,1 nm. L'analisi XRD dimostra dunque che lo scambio ionico è avvenuto in modo praticamente completo, sia con il trattamento prolungato di 24h che col normale trattamento di 2h, ed ha effettivamente portato ad un'argilla caratterizzata da una spaziatura maggiore di quella precedentemente ottenuta attraverso l'analoga modifica della Cloisite- Na^+ . Questo risultato, in linea con l'aspettativa, conferma che la Dellite LVF ha effettivamente la capacità di scambio cationico (CEC) di circa 105 meq/100 g dichiarata dal produttore e misurata sperimentalmente in questo lavoro di tesi.

Nella Figura 3.4 è riportato il tracciato TGA registrato, con le consuete modalità già impiegate per le altre argille, per la Dellite LVF modificata con Ethoquad O/12 con trattamento di 2h.

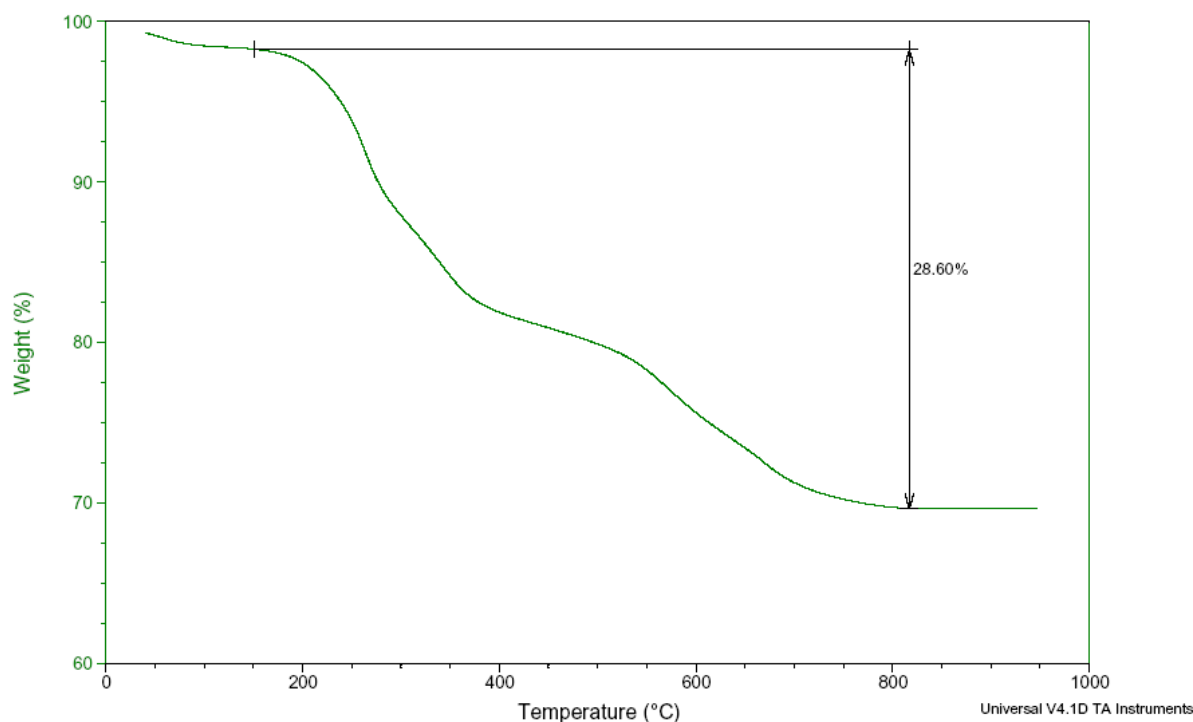


Figura 3.4: Analisi TGA della Dellite LVF trattata con Ethoquad a 2h.

L'andamento della curva rispecchia perfettamente quelli delle argille di struttura simile riportati nella Figura 3.2, già discussi in precedenza. Ciò rappresenta una conferma della similitudine della struttura chimica dei pacchetti di argilla e della sostanza organica presente nelle gallerie. La perdita in peso totale registrata (con esclusione della perdita dovuta all'acqua libera) risulta effettivamente maggiore di quella misurata per l'analoga argilla preparata a partire dalla Cloisite- Na^+ , anche se è leggermente più bassa di quella teoricamente attesa (30%). Tale piccola differenza è tuttavia attribuibile ai possibili errori sperimentali insiti nella misura ed al fatto che l'analisi è effettuata su campioni di pochi mg, la cui composizione può differire leggermente da quella media del materiale.

3.2.2 Modifica delle argille con Arquad HC

Come precedentemente riportato, il tensioattivo Arquad HC ha la medesima struttura chimica di quello impiegato commercialmente dalla Southern Clay Products Inc. per la produzione della Cloisite 20A e della Cloisite 15A: la prima prodotta con una quantità pressoché stechiometrica di tensioattivo, la seconda con un eccesso del 25% circa. Pertanto, la modifica della Cloisite- Na^+ con Arquad HC, effettuata con la consueta tecnica già descritta e comprendente il lavaggio del prodotto con etanolo bollente, dovrebbe fornire un'argilla molto simile alla Cloisite 20A, mentre la analoga modifica condotta sulla Dellite LVF dovrebbe fornire un'argilla caratterizzata da una spaziatura dei pacchetti di lamelle maggiore ed un più alto contenuto di sostanza organica (Tabella 3.2).

Modifica della Cloisite- Na^+

La modifica della Cloisite- Na^+ con Arquad HC è stata condotta, oltre che con la consueta procedura descritta nella parte sperimentale (trattamento con un eccesso del 20% di tensioattivo, seguito da filtrazione e lavaggio, dapprima con miscela acqua-alcool e quindi con alcool bollente), anche omettendo il lavaggio del solido dopo filtrazione, allo scopo di verificare l'eventuale effetto della presenza di un eccesso di tensioattivo non ionicamente legato sulla struttura dell'argilla modificata. Gli spettri XRD dei due campioni di argilla modificata sono riportati nella Figura 3.5, assieme a quello della Cloisite- Na^+ .

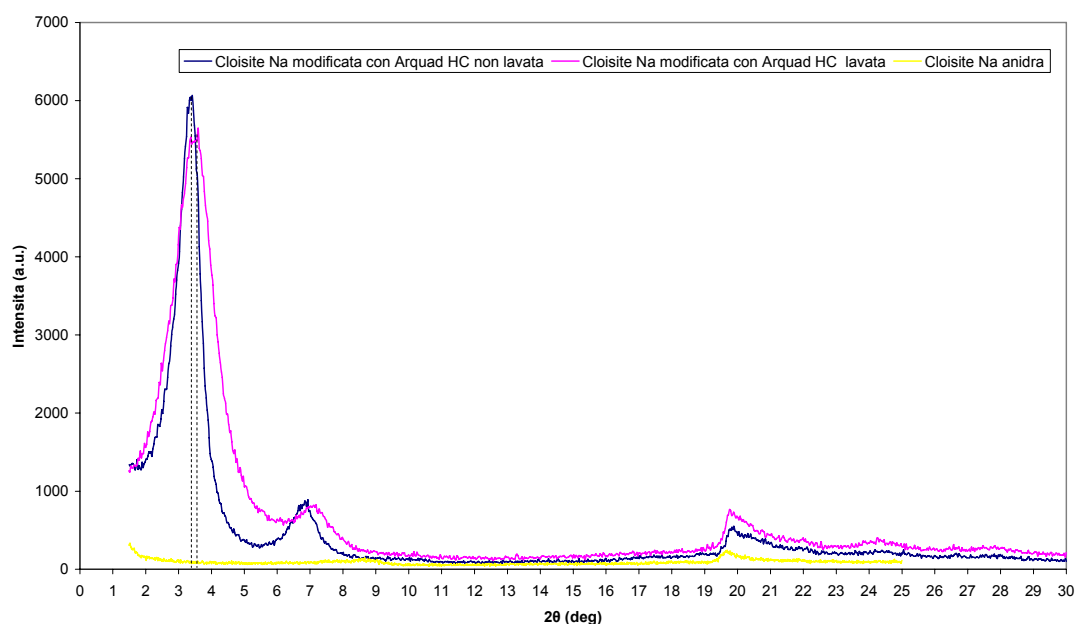


Figura 3.5: Spettri XRD della Cloisite- Na^+ e delle due argille modificate con Arquad HC, con e senza lavaggio.

Lo spettro dell'argilla modificata con Arquad HC e lavata per eliminare l'eccesso di tensioattivo non legato mostra un riflesso basale simmetrico, con picco ad un angolo $2\theta=3,6^\circ$ corrispondente ad una spaziatura di 2,45 nm. Questo valore è in buon accordo con quello riportato nella scheda tecnica della Cloisite 20A (2,42 nm), prodotta commercialmente dalla Southern Clay Products Inc. per modifica della stessa Cloisite- Na^+ con una quantità pressoché stechiometrica dello stesso tensioattivo impiegato nel presente lavoro. Lo spettro relativo al campione dell'argilla non sottoposta a lavaggio, pure mostrato in Figura 3.5, mostra un piccolo spostamento del riflesso basale verso angoli più bassi ($2\theta=3,3^\circ$), corrispondente ad una spaziatura un po' maggiore (2,7 nm), e ciò suggerisce che l'eccesso di tensioattivo è stato, almeno parzialmente, trattenuto all'interno delle gallerie dell'argilla. Tuttavia, la struttura di questa argilla modificata, secondo la misura effettuata mediante XRD, non risulta altrettanto espansa di quella della Cloisite 15A, pure prodotta

commercialmente dalla Southern Clay Products Inc. con una concentrazione di tensioattivo leggermente più alta (125 meq/100 g). Infatti, la Cloisite 15A è caratterizzata da un riflesso basale con massimo a $2\theta=2,8^\circ$, corrispondente ad una spaziatura di 3,15 nm. Si deve dunque concludere che, nella preparazione da noi effettuata, la quantità di tensioattivo in eccesso rimasta all'interno delle gallerie è molto minore di quanto atteso. Identico risultato è stato ottenuto anche in un analogo tentativo, non descritto dettagliatamente per brevità, di preparare un campione di Cloisite sovrascambiata con Ethoquad O/12. La diversa struttura dell'argilla modificata preparata in questo lavoro di tesi, rispetto a quella della Cloisite 15A prodotta commercialmente, è verosimilmente da attribuire al fatto che il sovente adoperato nei due casi, per l'operazione di scambio ionico, era probabilmente diverso. Infatti, è presumibile che, industrialmente, lo scambio ionico sia effettuato usando una semplice dispersione dell'argilla sodica e del tensioattivo in acqua, mentre nella nostra preparazione il solvente era costituito da una miscela di uguali volumi di acqua ed etanolo. Dato che il trattamento con quest'ultimo solvente porta facilmente alla estrazione del tensioattivo in eccesso presente, ad es., nella Cloisite 15A, sembra ragionevole ritenere che, nella nostra preparazione, il tensioattivo in eccesso sia rimasto prevalentemente in soluzione nella miscela acqua-alcool, piuttosto che intercalato negli spazi interlamellari dell'argilla. Questa ipotesi, che appare al momento come la più ragionevole, potrà eventualmente essere verificata nell'ambito della prosecuzione degli studi, attraverso la preparazione di un nuovo campione di argilla modificata con Arquad HC, effettuata in mezzo acquoso privo di etanolo e quindi inefficace ai fini della estrazione del tensioattivo non legato dalle gallerie.

Modifica della Dellite LVF

Attraverso la modifica della Dellite LVF con Arquad HC, si desiderava preparare un'argilla organofila di struttura simile a quella della Cloisite 20A, commercializzata dalla Southern Clay Products Inc., ma con livello di intercalazione degli ioni ammonio quaternari più alto, in considerazione del più elevato valore del CEC dell'argilla sodica di partenza.

Lo spettro XRD dell'argilla ottenuta mediante modifica della Dellite LVF con Arquad HC è mostrato in Figura 3.6, assieme a quello dell'argilla sodica.

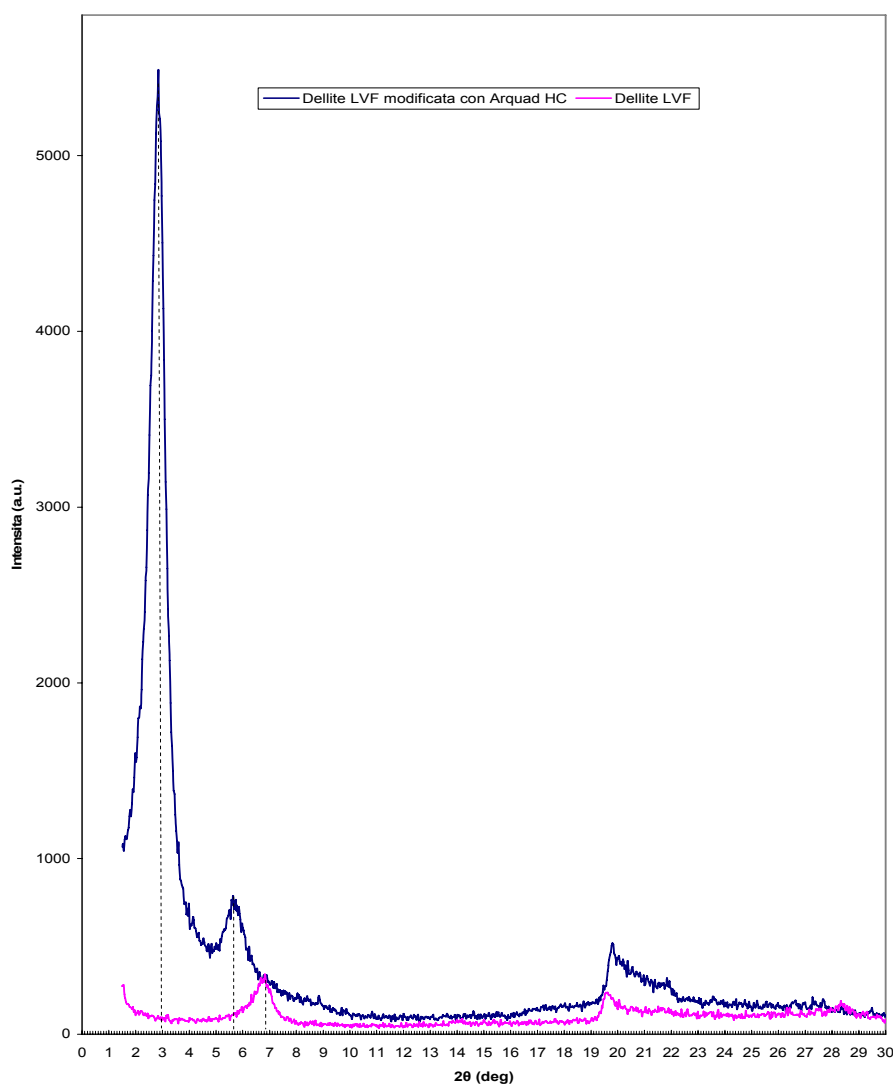


Figura 3.6: Spettro XRD della Dellite LVF trattata con Arquad HC.

Lo spettro mostra un riflesso basale molto intenso, con secondo ordine, a $2\theta = 2,9^\circ$, corrispondente ad una spaziatura di 3,05 nm. Con le stesse considerazioni già svolte a proposito dell'argilla ottenuta dalla Dellite LVF per modifica con Ethoquad O/12, è possibile calcolare la distanza interlamellare teoricamente attesa nell'ipotesi di sostituzione completa degli ioni sodio con i cationi ammonio quaternario dell'Arquad HC, tenendo presente che la Cloisite 20A, ottenuta per scambio con la quantità praticamente stechiometrica degli stessi ioni ammonio a partire dalla Cloisite- Na^+ , è caratterizzata da una distanza interlamellare pari a 2,42 nm e che, nella esperienza precedentemente descritta, la modifica da noi effettuata della stessa Cloisite- Na^+ con Arquad HC aveva portato ad una analoga spaziatura di 2,45 nm. La distanza interlamellare così calcolata risulta pari a circa 2,7 nm. Il valore della spaziatura da noi ottenuto attraverso l'analisi XRD sembra, perciò, inspiegabilmente troppo elevato.

Si è ritenuto pertanto utile disporre di ulteriori informazioni sulla struttura dell'argilla ed è stata effettuata una analisi termogravimetrica che ha fornito il risultato illustrato in Figura 3.7. Il contenuto di sostanza organica teoricamente calcolato in Tabella 3.2 per l'argilla in esame (36,26%) porta ad una previsione per la perdita in peso determinabile mediante TGA in atmosfera ossidante del 38-39% circa. Il valore sperimentalmente trovato (39,36%) risulta pertanto in ottimo accordo con la previsione teorica e conferma i dubbi circa l'attendibilità del valore della distanza interlamellare ricavata dalla analisi diffrattometrica. Questo punto potrà essere chiarito attraverso verifiche da effettuare nella prosecuzione degli studi.

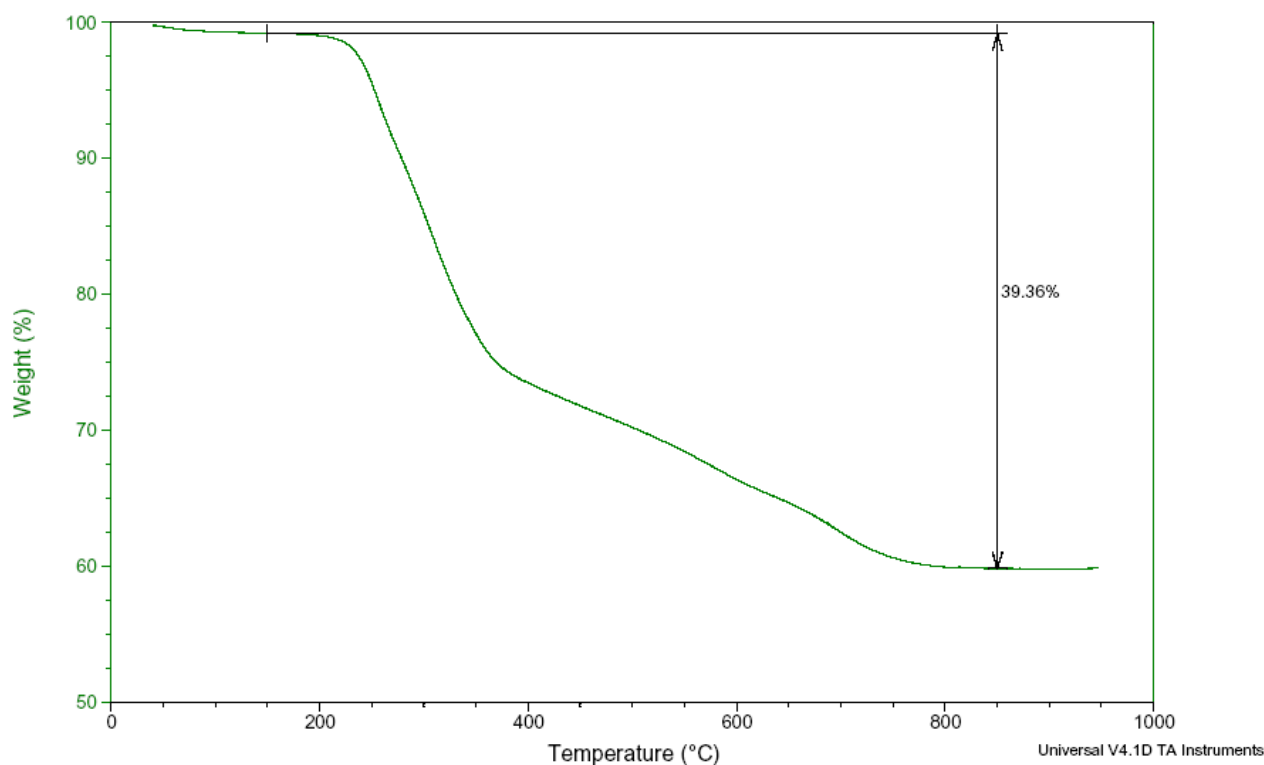


Figura 3.7: Analisi TGA della Dellite LVF trattata con Arquad HC.

Modifica della Dellite HPS

L'Arquad HC è stato impiegato anche per la modifica della Dellite HPS. Lo scopo era quello di verificare il comportamento di questa argilla sodica che, nella determinazione effettuata mediante analisi ICP, aveva mostrato di possedere un CEC (98 meq/100 g) nettamente minore di quello (128 meq/100 g) dichiarato nella scheda tecnica del produttore. Per definire in modo certo la questione, la modifica è stata condotta sia con la procedura consueta, più volte ricordata, sia ripetendo una seconda volta il trattamento, con le stesse modalità, sull'argilla già modificata con la procedura standard.

Il risultato delle due esperienze di modifica è stato valutato attraverso analisi TGA ed è mostrato in Figura 3.8.

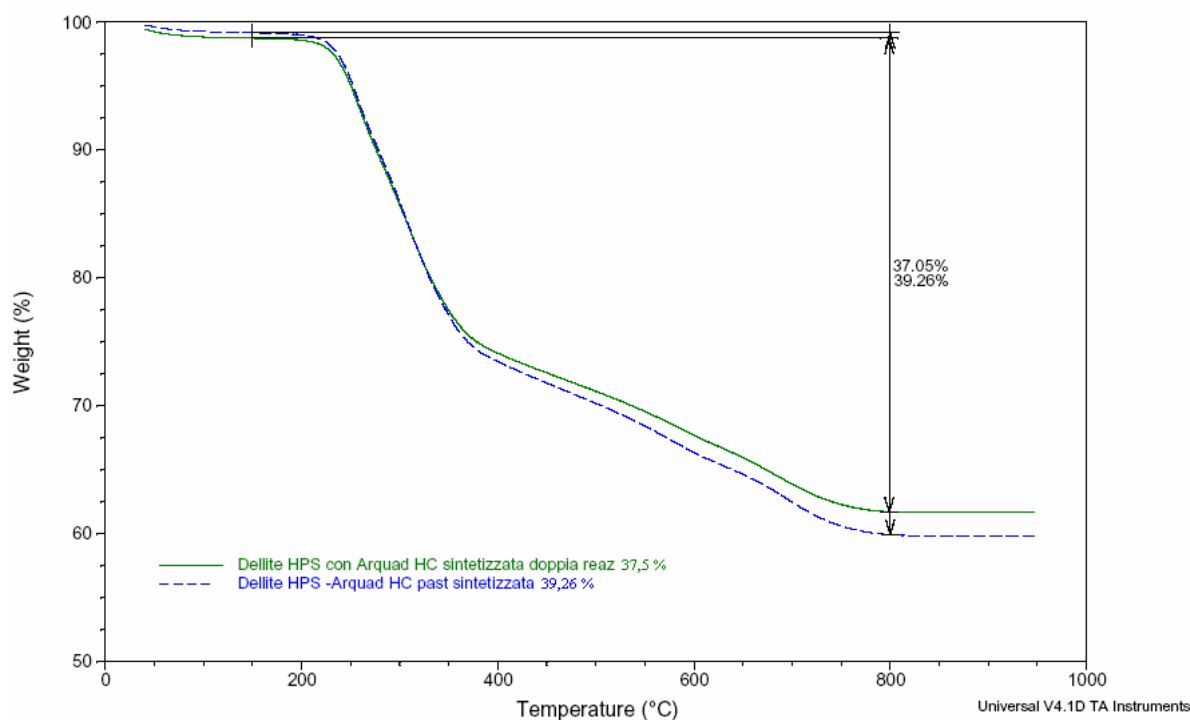


Figura 3.8: Analisi TGA della Dellite HPS modificata con Arquad HC.

L'analisi dimostra che il doppio trattamento con Arquad HC ha portato solo ad un modesto aumento della perdita in peso che si è mantenuta comunque inferiore a quella trovata per l'analoga argilla preparata a partire dalla Dellite LVF (cf. Figura 3.7). Per la Dellite HPS modificata con Arquad era stato calcolato in Tabella 3.2 un contenuto teorico di sostanza organica del 41% che avrebbe dovuto tradursi in una perdita in peso del 43-45%. Il risultato sperimentale è quindi nettamente in contrasto con la previsione basata sul valore del CEC dichiarato nella scheda tecnica del produttore e conferma invece che il valore reale del CEC della Dellite HPS, come trovato sperimentalmente in questo lavoro mediante analisi ICP (98 meq/100 g), è leggermente minore di quello della Dellite LVF (104 meq/100 g).

3.2.3 Modifica delle argille con Arquad HT-50

Gli ioni ammonio quaternario del tensioattivo Arquad HT-50 contengono, come già indicato nel Capitolo 2, un solo gruppo alchilico lungo (tallow) e tre gruppi metilici. Delle argille organofile commerciali disponibili nel nostro laboratorio, nessuna contiene sostituenti organici di questo tipo. Pertanto, le caratteristiche attese per le argille modificate con Arquad HT-50 possono essere unicamente confrontate con quelle delle argille contenenti modificanti diversi, oltre che, per quanto riguarda il contenuto di sostanza organica, con la previsione di cui alla Tabella 3.2. Il tensioattivo è stato impiegato per la modifica, secondo la procedura consueta, della Dellite LVF e della Dellite HPS.

Modifica della Dellite LVF

L'analisi dell'argilla modificata è stata eseguita mediante TGA; il relativo tracciato è riportato nella Figura 3.9. La perdita in peso ricavata dall'analisi (~27%) è in buon accordo con la quantità di sostanza organica calcolata in Tabella 3.2 (~24,5%) nell'ipotesi di completa sostituzione degli ioni Na^+ della Dellite LVF con i cationi 3MTN^+ del tensioattivo in esame. Ciò rappresenta una prova ulteriore della sostanziale correttezza del valore del CEC riportato nella scheda tecnica della Dellite LVF (105 meq/100 g).

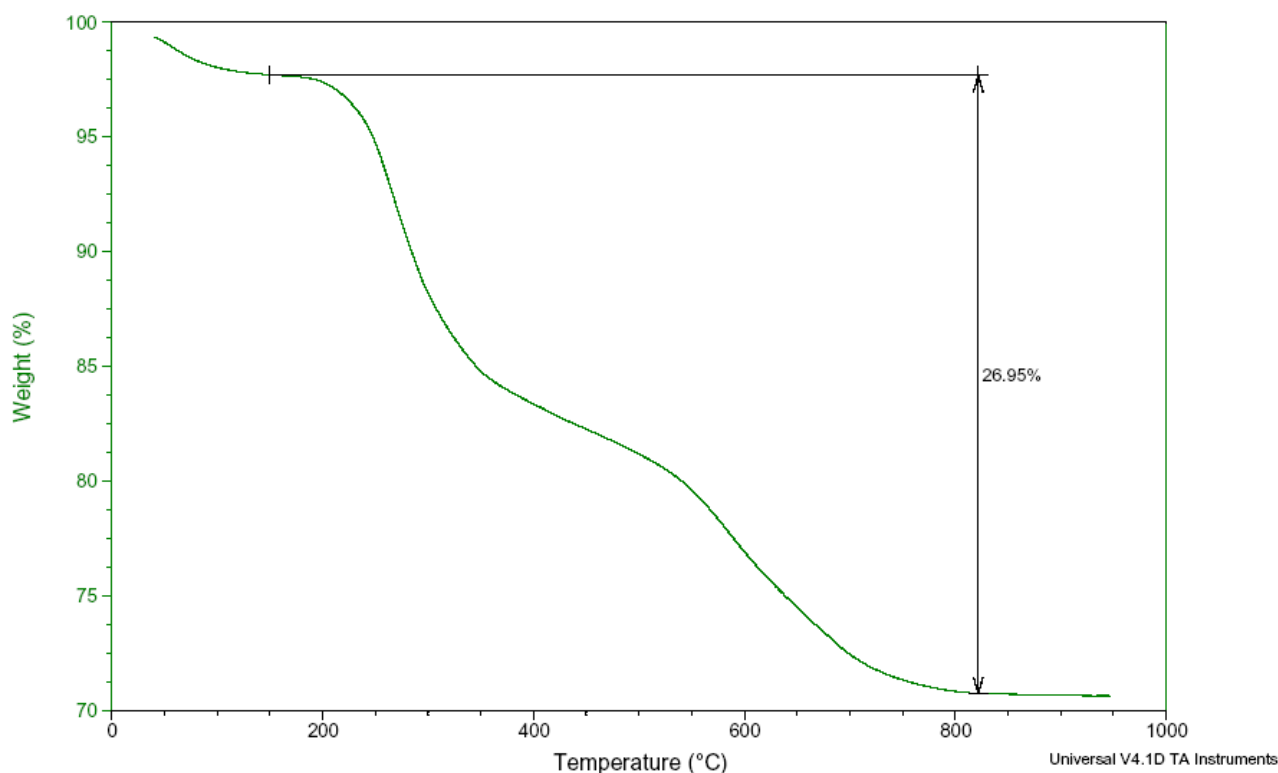


Figura 3.9: Analisi TGA della Dellite LVF modificata con Arquad HT-50.

Modifica della Dellite HPS

Dato che l'Arquad HT-50 è fornito dalla Akzo-Nobel sotto forma di una soluzione al 50% circa in una miscela di alcool isopropilico ed acqua nel rapporto 2/1, si è ritenuto opportuno utilizzare nuovamente la Dellite HPS per la modifica con questo nuovo tensioattivo per verificare ulteriormente la conclusione raggiunta in precedenza, sia attraverso l'analisi ICP, sia attraverso la caratterizzazione del prodotto della modifica con Arquad HC, circa il valore esatto della capacità di scambio cationico di questa argilla sodica, nonché per confermare che la sostituzione degli ioni sodio con gli ioni ammonio quaternario del tensioattivo non è influenzata dalla forma fisica di quest'ultimo e, in particolare, dalla presenza dell'alcool isopropilico nella sua formulazione.

La caratterizzazione della Dellite HPS, dopo modifica effettuata con la consueta procedura indicata in precedenza, è stata eseguita mediante analisi TGA ed il relativo tracciato è mostrato nella Figura 3.10. La perdita in peso ricavata dall'analisi (26%) è palesemente in contrasto, sulla base delle considerazioni precedentemente svolte, con il contenuto teorico di sostanza organica riportato in Tabella 3.2 (28,31%), calcolato sulla base del valore del CEC riportato nella scheda tecnica della Dellite HPS, e rappresenta una ulteriore riprova che il CEC reale di questa argilla sodica è invece leggermente minore di quello della Dellite LVF, come indicato dalle analisi dirette effettuate mediante ICP su dette argille.

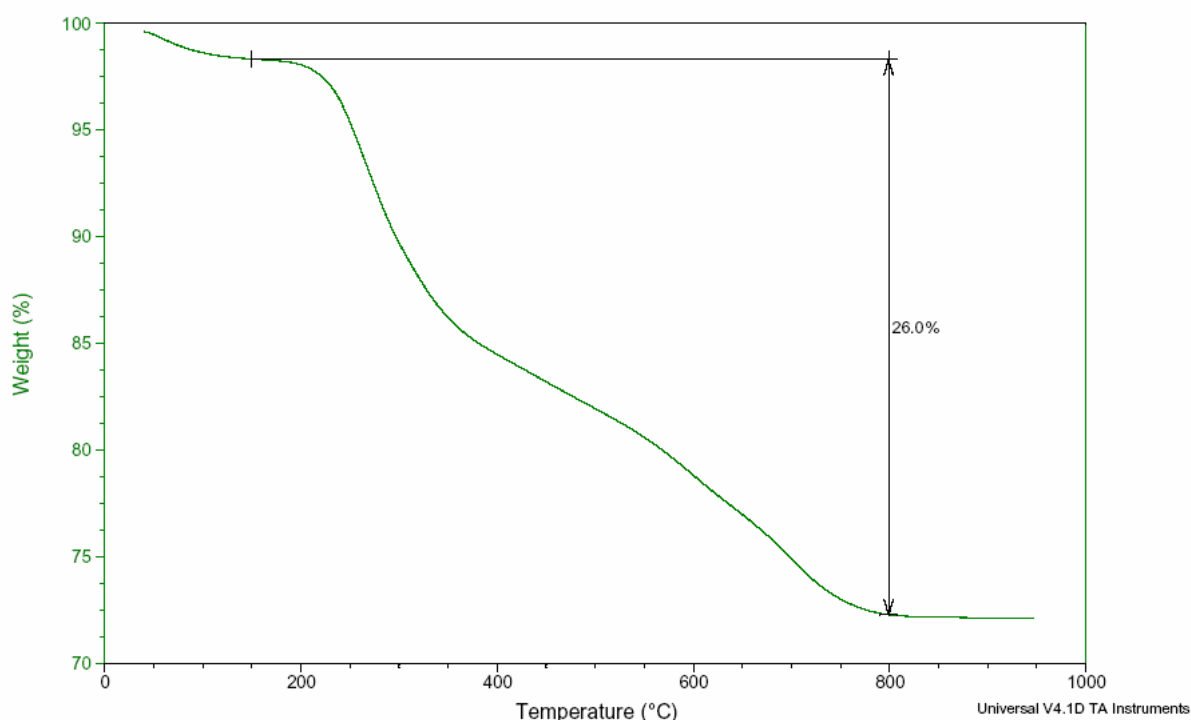


Figura 3.10: Analisi TGA della Dellite HPS modificata con Arquad HT-50.

3.2.4 Modifica delle argille con miscele di Arquad HC ed Ethoquad O/12

Modifica della Cloisite- Na^+

Nella Figura 3.11 sono riportati gli spettri XRD della Cloisite- Na^+ e delle tre argille modificate con Arquad HC, con Ethoquad O/12 e con una miscela 50/50 dei due tensioattivi. Si può facilmente notare che il riflesso basale che caratterizza quest'ultima argilla si trova in una posizione angolare intermedia tra quelle delle due argille modificate con i due tensioattivi puri. Precisamente, la distanza interlamellare dell'argilla modificata con la miscela risulta di circa 2,3 nm, mentre quelle precedentemente trovate per le analoghe argille modificate con Arquad ed Ethoquad erano, rispettivamente di 2,45 e 1,88 nm. Il valore della spaziatura determinato sperimentalmente è leggermente più alto della media di questi ultimi due valori (2,165 nm). Tale modesta differenza

potrebbe essere pienamente giustificata dalla incertezza insita nelle misure. Tuttavia, ammettendo in via puramente ipotetica che il valore trovato sperimentalmente sia del tutto esente da errori sperimentali, esso potrebbe essere interpretato ammettendo che all'atto dell'operazione di scambio ionico, lo ione quaternario (2M2(HT)N) derivato dall'Arquad penetra nelle gallerie più facilmente rispetto a quello (MT2(HE)N) derivato dall'Ethoquad, oppure che, pur verificandosi una penetrazione dei due ioni in ugual misura, è il primo che esercita una maggiore influenza nella espansione delle gallerie dell'argilla.

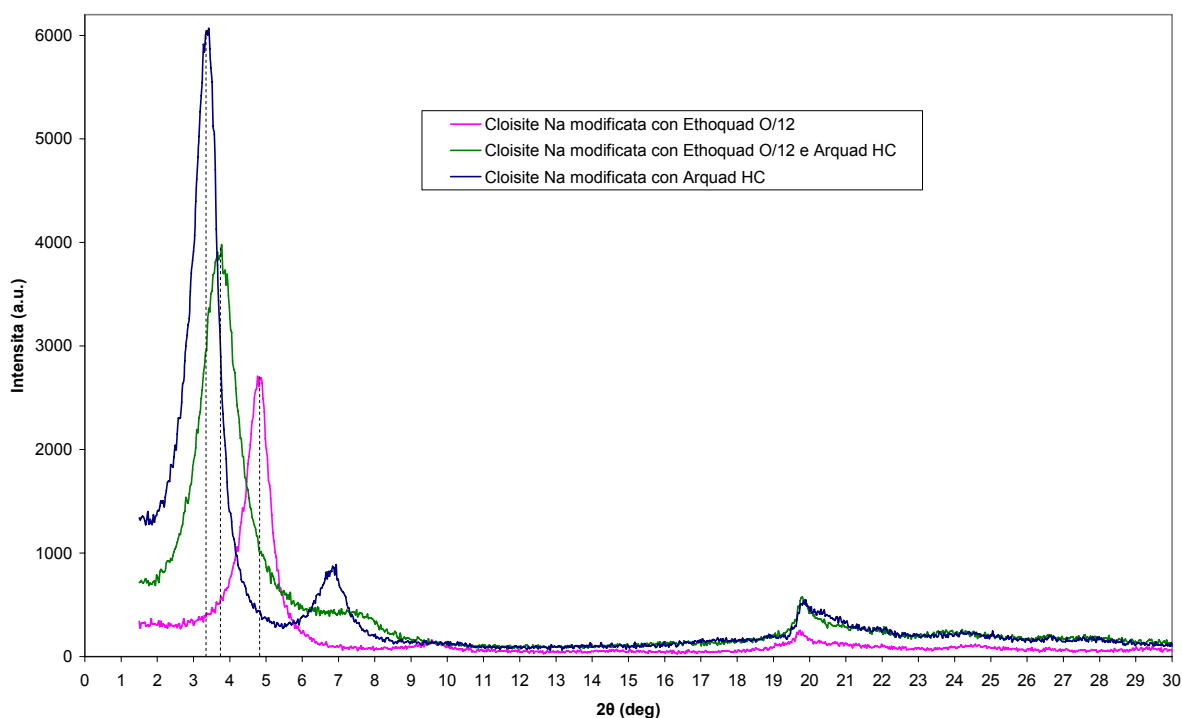


Figura 3.11: Spettri XRD della Cloisite- Na^+ e delle tre argille modificate con Arquad HC, con Ethoquad O/12 e con una miscela 50/50 dei due tensioattivi.

I risultati descritti nell'unico lavoro di Dubois, apparso recentemente nella letteratura scientifica [53], nel quale è stata eseguita la preparazione di nanocompositi con argille modificate con miscele di tensioattivi sembrano indicare che la proporzione dei cationi ammonio quaternario che sostituiscono gli ioni sodio dell'argilla di partenza è praticamente uguale a quella dei due tensioattivi adoperati per l'operazione di modifica. Sulla base di questi dati, sembrerebbe di poter escludere una delle ipotesi formulate in precedenza, e cioè che si abbia intercalazione preferenziale dei cationi 2M2(HT)N.

Dato che i pesi molecolari dei due tipi di tensioattivi sono abbastanza diversi, l'analisi TGA dovrebbe fornire una informazione piuttosto affidabile per chiarire la questione. I tracciati relativi

alle argille modificate con solo Ethoquad e con la miscela dei due tensioattivi sono mostrati in Figura 3.12.

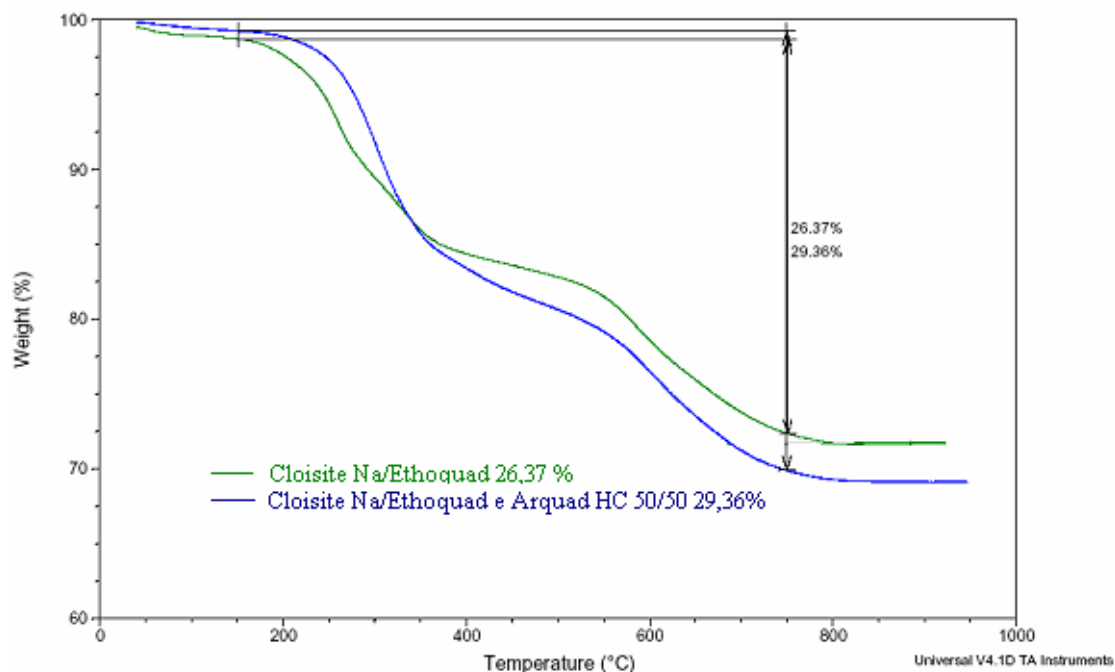


Figura 3.12: Analisi TGA della Cloisite Na⁺ modificata con Ethoquad O/12 e della Cloisite modificata con Ethoquad O/12 e Arquad HC.

Modifica della Dellite LVF

Nella Figura 3.13 sono riportati gli spettri XRD della Dellite LVF e delle tre argille modificate con Arquad HC, con Ethoquad O/12 e con una miscela 50/50 dei due tensioattivi. Dai grafici si nota che il riflesso basale a $2\theta=3,1^\circ$ (2,85 nm) si trova in una posizione angolare più vicina all'argilla modificata con Arquad. Infatti quelle precedentemente trovate per le analoghe argille modificate con Arquad ed Ethoquad erano, rispettivamente di $2\theta=2,9^\circ$ (3,05 nm) e $2\theta=4,3^\circ$ (2,1 nm). In questo caso il valore della spaziatura determinato sperimentalmente è più alto della media di questi ultimi due valori. Essere pienamente Come accennato già per la Cloisite sodica ammettendo in via puramente ipotetica che il valore trovato sperimentalmente sia del tutto esente da errori sperimentali, esso potrebbe essere interpretato ammettendo che all'atto dell'operazione di scambio ionico, lo ione quaternario (2M2(HT)N) derivato dall'Arquad penetra nelle gallerie più facilmente rispetto a quello (MT2(HE)N) derivato dall'Ethoquad, oppure pur verificando una penetrazione dei due ioni in ugual misura, è il primo che esercita una più netta influenza nella espansione delle gallerie dell'argilla.

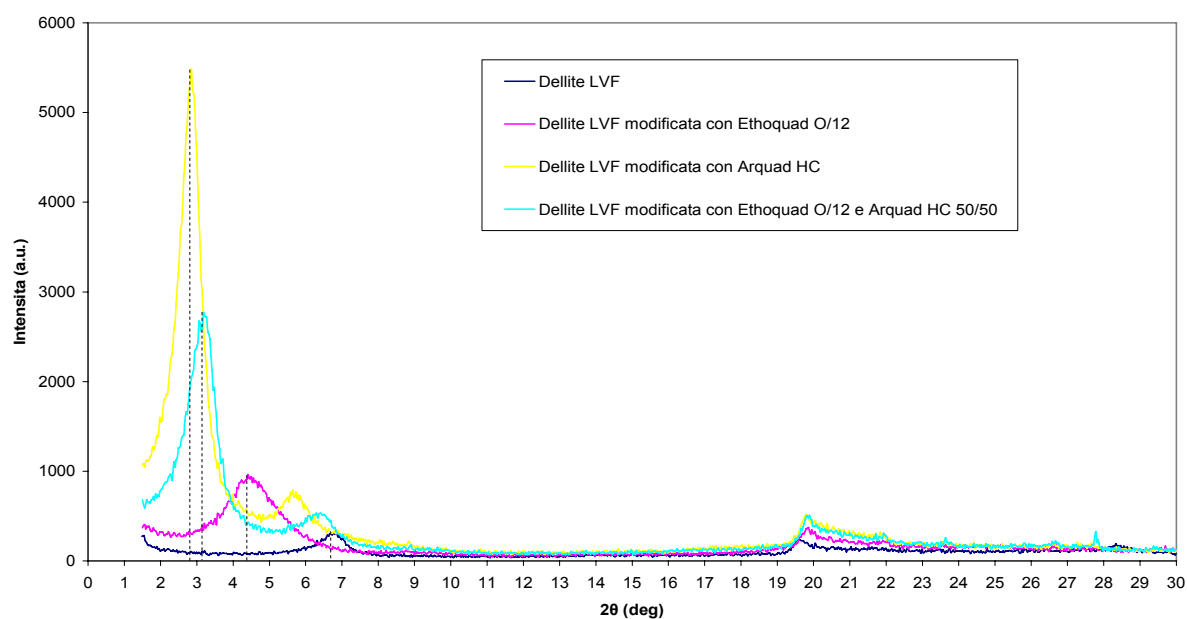


Figura 3.13: Spettro XRD della Dellite LVF trattata con vari modificanti.

In Figura 3.14 sono riportati i grafici delle TGA delle varie argille per un confronto diretto tra esse. Si può facilmente notare che la perdita in peso che caratterizza l'argilla contenente i due tensioattivi, si trova in una posizione intermedia tra quelle delle due argille modificate con i due tensioattivi puri. Tali dati sono in contrasto con i dati ricavati dagli spettri XRD e quindi meritano una più approfondita ricerca.

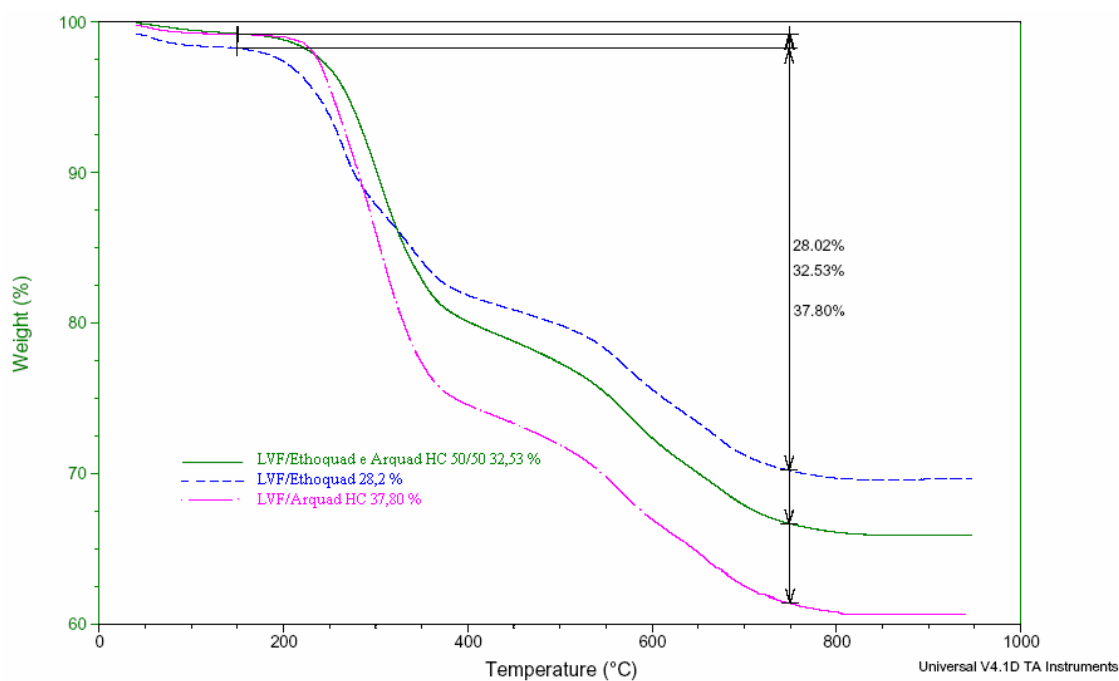


Figura 3.14: Analisi TGA della Dellite LVF trattata con vari modificanti.

Inoltre anche la prova con una quantità di Ethoquad dell'80% e di Arquad del 20%, mostrano una concordanza con quanto detto da Dubois (Figura 3.15), visto che la perdita in peso teorica deve essere del 29,27%.

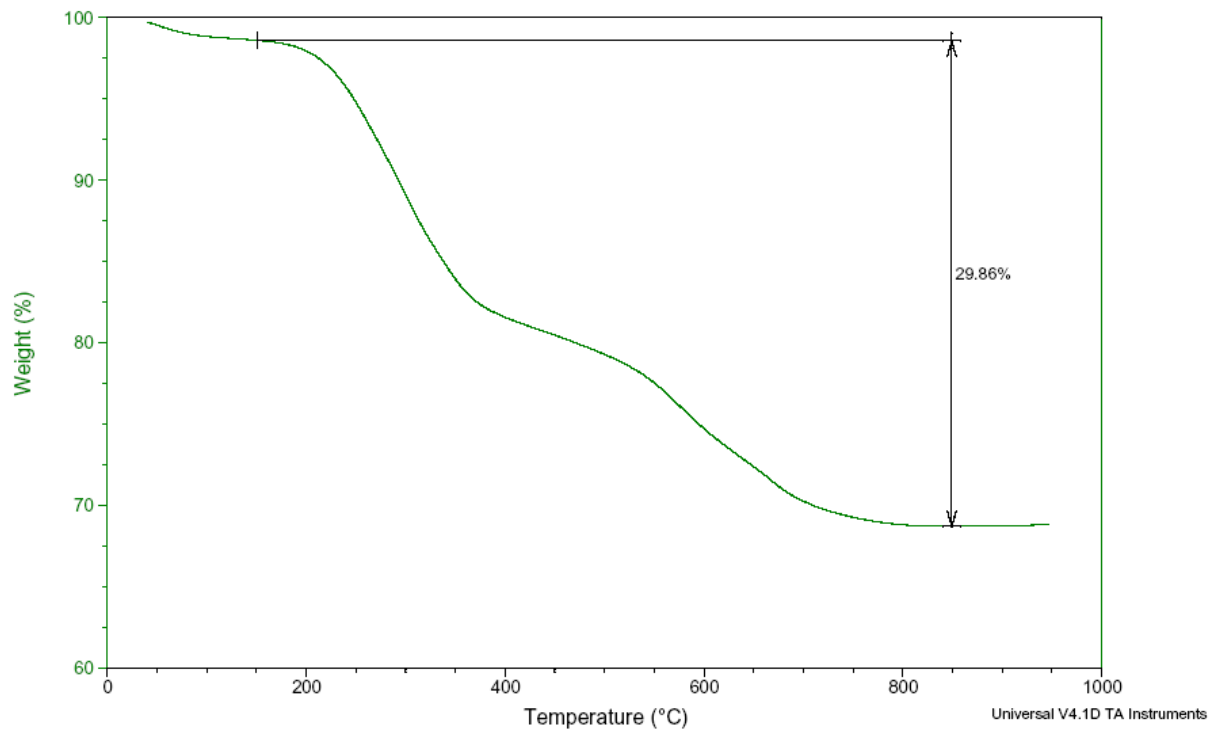


Figura 3.15: Analisi TGA della Dellite LVF trattata con Ethoquad all'80% e Arquad al 20%.

A tale proposito riportando su un grafico la perdita in peso in funzione della percentuale di Ethoquad utilizzato per la modifica, si riscontra una legge di tipo lineare come dimostrato in figura 3.16, che conferma la teoria di Dubois.

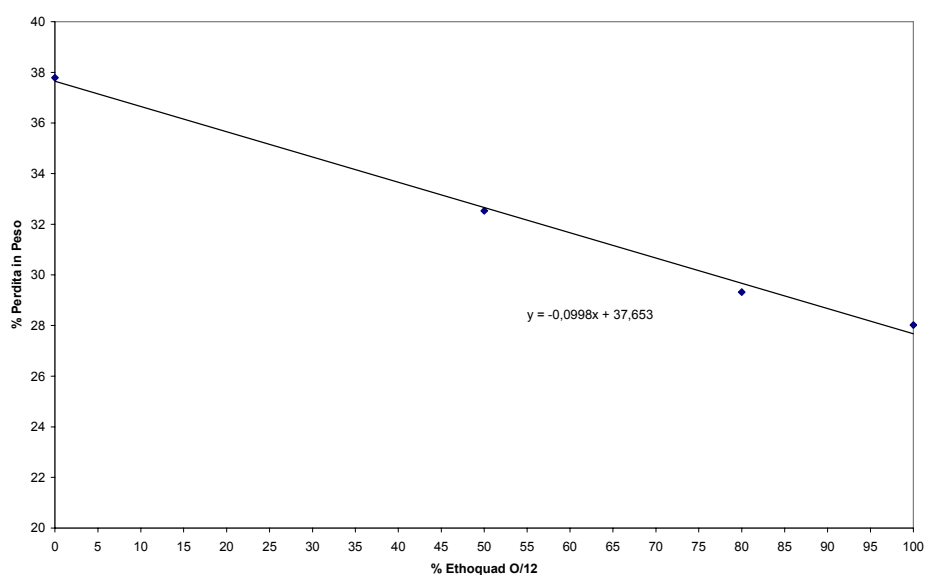


Figura 3.16: Retta perdita in peso in funzione della percentuale di Ethoquad utilizzato per la modifica.

3.3 Nanocompositi a base di copolimeri dell'Etilene preparati per miscelazione nel fuso.

Nel presente paragrafo si riportano i risultati ottenuti attraverso la caratterizzazione dei nanocompositi preparati per miscelazione nel fuso utilizzando come matrici i copolimeri dell'etilene, in particolare quelli etilene-vinil acetato (EVA) con contenuti diversi di comonomero polare, e ,come nanocariche, sia alcune argille organofile commerciali, sia alcune di quelle sintetizzate in questo lavoro di tesi, come descritto nel precedente paragrafo.

3.3.1 Nanocompositi a base di EVA

Nanocompositi contenenti la Cloisite 30B commerciale.

Alcuni dei nanocompositi a base di EVA e di Cloisite 30B commerciale descritti nel seguito erano stati, già in precedenza, preparati nei laboratori del Dipartimento per miscelazione nel fuso. Come mostrato nella Figura 3.17, i loro spettri XRD avevano chiaramente dimostrato la scomparsa del riflesso tipico dell'argilla di partenza e la comparsa di un nuovo riflesso, di intensità crescente al crescere del contenuto di nanocarica, ad angoli maggiori ($2\theta \approx 5,9^\circ$; $d_{001} \approx 1,5$ nm), in accordo con le osservazioni di altri ricercatori [25-28, 32, 33].

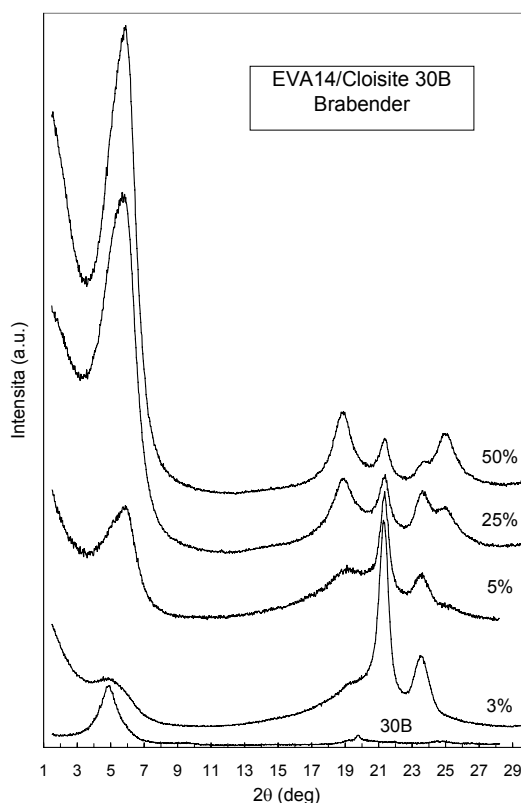


Figura 3.17: Spettri XRD della Cloisite 30B e dei nanocompositi a base di EVA14, con contenuti diversi (3-50%) di argilla, preparati in miscelatore statico a 150°C.

Come precedentemente ricordato, in alcuni dei lavori comparsi nella letteratura [24, 29-31], relativi ad analoghi nanocompositi a base di EVA (con concentrazioni di VA da 9 a 28%) e di Cloisite 30B (con contenuti di nanocarica da 2,5 al 7,5%), il nuovo riflesso ad angoli maggiori non era stato rilevato ed era stata pertanto proposta una morfologia prevalentemente esfoliata, supportata peraltro da analisi TEM. Il riflesso a $2\theta \approx 6^\circ$ era stato invece osservato, oltre che in numerosi studi sui nanocompositi a base di EVA [25-28, 32, 33, 58], anche in altri lavori su compositi preparati a partire da Cloisite 30B e matrici diverse, come LLDPE [36], LDPE [58], copolimeri etilene-acido acrilico [59,60], copolimeri etilene-acido metacrilico [61], ecc. Nella maggior parte di questi ultimi lavori, la comparsa del nuovo riflesso era stata attribuita alla parziale degradazione termica del modificante dell'argilla, con emissione dei prodotti organici di decomposizione e conseguente contrazione degli spazi interlamellari dei tattoidi. Tuttavia, era stato verificato, attraverso trattamenti termici della Cloisite 30B e successive analisi XRD e TGA, che la degradazione termica dell'argilla da sola porta a risultati (graduale spostamento del riflesso XRD da $2\theta \approx 4,8^\circ$ verso $2\theta \approx 6^\circ$) analoghi a quelli osservati quando l'argilla è miscelata nel fuso con i polimeri sopraindicati, ma in tempi nettamente più lunghi e a temperature più elevate. Pertanto, la scomparsa del riflesso tipico della Cloisite 30B e la sua sostituzione con un nuovo riflesso ad angoli maggiori non è imputabile a semplice degradazione termica del sostituito organico, ma sembra coinvolgere anche interazioni tra detti sostituenti e le catene dei polimeri con i quali l'argilla è miscelata o con particolari gruppi funzionali in esse contenuti, o, in alternativa, con sostanze contenute in quantità molto piccole nei polimeri, come additivi, le quali potrebbero esercitare una ipotetica azione catalitica. D'altra parte, è stato osservato da alcuni [55] che la degradazione termica della Cloisite 30B è facilitata dalla presenza dell'eccesso di tensioattivo che è di solito contenuto nel prodotto commerciale. Inoltre, come mostrato nella Figura 3.18, precedenti esperienze condotte nei laboratori del Dipartimento [62] nel tentativo di eliminare il tensioattivo in eccesso presente nei campioni di Cloisite 30B commerciale mediante estrazione con solventi diversi, pur fornendo nella maggior parte dei casi i risultati attesi, avevano, in alcune prove che non era stato poi possibile riprodurre, portato ad un prodotto che presentava, nello spettro XRD il riflesso basale nettamente spostato verso angoli maggiori. L'estrazione era stata fatta sia con etanolo bollente, seguita da centrifugazione ed essiccamento, sia sospendendo l'argilla in solventi diversi (cloroformio, toluene, xilene) all'ebollizione o a 70°C e precipitando poi l'argilla in etanolo. In un solo caso, l'estrazione in toluene a 70°C e la successiva precipitazione in etanolo portarono ad un'argilla caratterizzata da un riflesso basale a $2\theta \approx 6^\circ$, invece che al consueto angolo $2\theta \approx 4,8^\circ$.

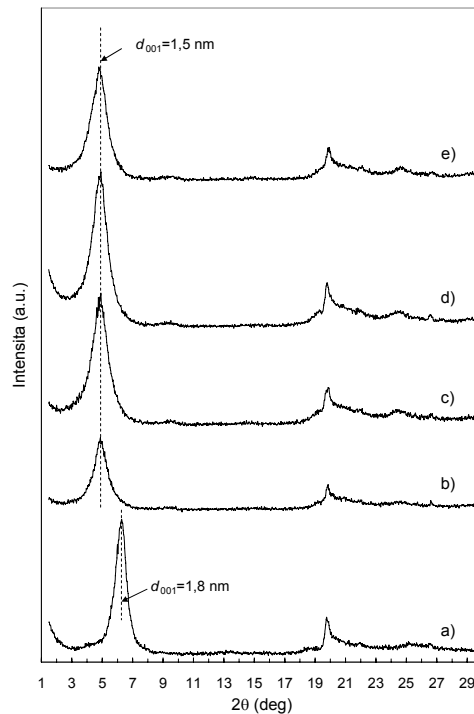


Figura 3.18: Spettri XRD di campioni di Cloisite 30B sottoposti ad estrazione con solventi: a) toluene (70°C) e precipitazione in EtOH; b) idem (ripetizione); c) CHCl₃ bollente e precip. in EtOH; d) xilene bollente e precip. in EtOH; e) estrazione con EtOH bollente.

Il fatto che lo spostamento del riflesso della Cloisite 30B verso angoli maggiori sia stato osservato in numerosi studi, ma non in altri; che si manifesti assai più facilmente quando l'argilla viene miscelata con un polimero nello stato fuso, piuttosto che per semplice riscaldamento; e che, infine, si sia verificato in modo irripetibile in alcune esperienze di estrazione con solventi, lascia adito al dubbio che sia causato da una parziale degradazione dell'argilla catalizzata da sostanze, non identificate, che possono essere presenti, magari in concentrazioni molto basse, nei polimeri o nei solventi con i quali l'argilla stessa viene in contatto durante i trattamenti.

Nel presente lavoro di tesi, la Cloisite 30B commerciale è stata sottoposta ad estrazione con etanolo all'ebollizione e sono stati preparati, per miscelazione in Brabender a 150°C, i nanocompositi a base di EVA14 ed EVA28 utilizzando sia la Cloisite commerciale che quella estratta. Dagli spettri XRD dell'argilla prima e dopo l'estrazione con alcool etilico, non sono state rilevate differenze significative per quanto riguarda la posizione angolare del riflesso basale. Nella Figura 3.19, sono confrontati gli spettri dei 4 nanocompositi preparati da EVA14 ed EVA28, contenenti il 5% in massa di Cloisite 30B estratta e non.

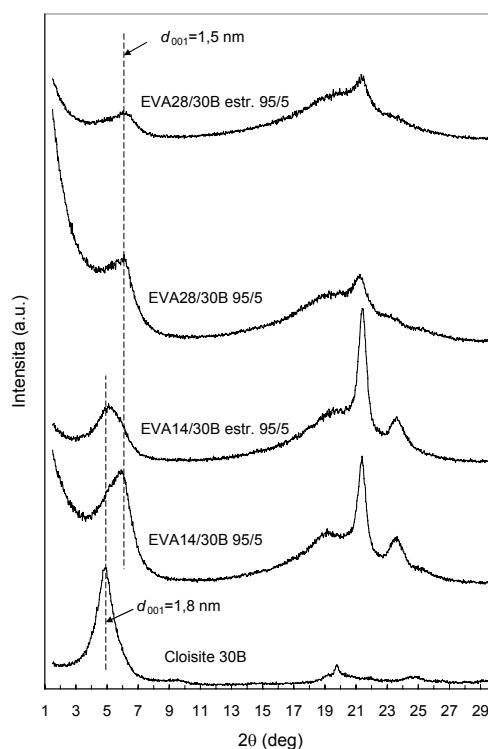


Figura 3.19: Spettri XRD della Cloisite 30B e dei nanocompositi a base di EVA14 ed EVA28, col 5% di argilla tal quale o estratta con etanolo, preparati in miscelatore statico a 150°C.

In accordo con i risultati ottenuti in precedenza nel Dipartimento [62], alcuni dei quali sono riassunti nella Figura 3.17, il nanocomposito di EVA14 col 5% di 30B presenta un riflesso con massimo di intensità per $2\theta \approx 6^\circ$, benché fortemente asimmetrico. Esso dimostra la presenza di tattoidi non esfoliati, buona parte dei quali ha subito la consueta contrazione di spaziatura. L'analogo composito preparato con la Cloisite 30B precedentemente estratta con etanolo è caratterizzato da un riflesso fortemente allargato, il cui massimo è tuttavia ancora in una posizione angolare prossima a quella tipica della Cloisite 30B. Sembra, pertanto che, in armonia con le conclusioni di Edwards e coll. [55], l'estrazione del tensioattivo non legato ionicamente porti ad un rallentamento dei fenomeni che sono la causa dello spostamento del riflesso verso i grandi angoli. La stessa conclusione, tuttavia, non può essere tratta per quanto riguarda i due compositi a base di EVA28, per i quali il massimo del riflesso basale, che anche per essi si presenta fortemente allargato ed asimmetrico, è osservato per $2\theta \approx 6^\circ$. Nei precedenti lavori apparsi nella letteratura scientifica è stato dimostrato che le interazioni tra la Cloisite 30B e le macromolecole di EVA sono tanto più facili quanto maggiore è il tenore di VA nel copolimero. Ciò potrebbe forse spiegare la minor sensibilità di questi compositi nei confronti della purificazione dell'argilla.

Un ulteriore tentativo è stato fatto con lo scopo di valutare l'effetto delle temperature usate per la preparazione dei nanocompositi, sia durante la miscelazione che nella fase di stampaggio dei

provini per l'analisi diffrattometrica. Gli spettri XRD dei diversi prodotti sono riportati nella Figura 3.20.

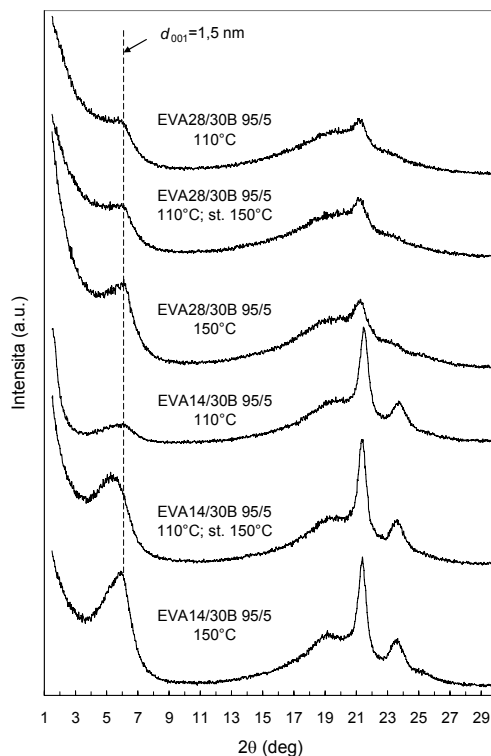


Figura 3.20: Spettri XRD dei nanocompositi a base di EVA14 ed EVA28, col 5% di Cloisite 30B, preparati e stampati a diverse temperature.

Per tutti i campioni esaminati, gli spettri XRD mostrano la scomparsa praticamente completa del riflesso originario della Cloisite 30B e la comparsa del nuovo riflesso ad angoli maggiori. L'unico evidente effetto dell'uso di temperature più basse (110, anziché 150°C) nelle fasi di miscelazione in Brabender, ed eventualmente anche nella fase di stampaggio dei provini, è una progressiva riduzione dell'intensità del riflesso che potrebbe suggerire che la quantità di pacchetti di lamelle di silicato che sono presenti nel composito, accanto alle lamelle esfoliate disperse nella massa di polimero, diminuisce allorché i nanocompositi sono preparati in condizioni di temperatura più blande. Dal confronto dei due spettri XRD dei nanocompositi EVA14/30B preparati per miscelazione nel fuso a 110°C, sembra di poter escludere che l'effetto positivo della più bassa temperatura usata durante la miscelazione sia da attribuire alla maggiore viscosità e, di conseguenza, ai maggiori sforzi di taglio che agiscono sul sistema, dal momento che il campione successivamente stampato a 150°C presenta un riflesso nettamente più intenso di quello stampato a 110°C.

Nanocompositi contenenti argille modificate nel presente lavoro.

Alcune delle argille preparate come descritto nel paragrafo 3.2 per modifica della Dellite LVF sono state utilizzate per produrre nanocompositi per miscelazione nel fuso con EVA14. Le caratteristiche strutturali dei prodotti sono state esaminate mediante analisi XRD e sono state preliminarmente confrontate con quelle, precedentemente determinate nei laboratori del Dipartimento, di analoghi nanocompositi contenenti argille commerciali.

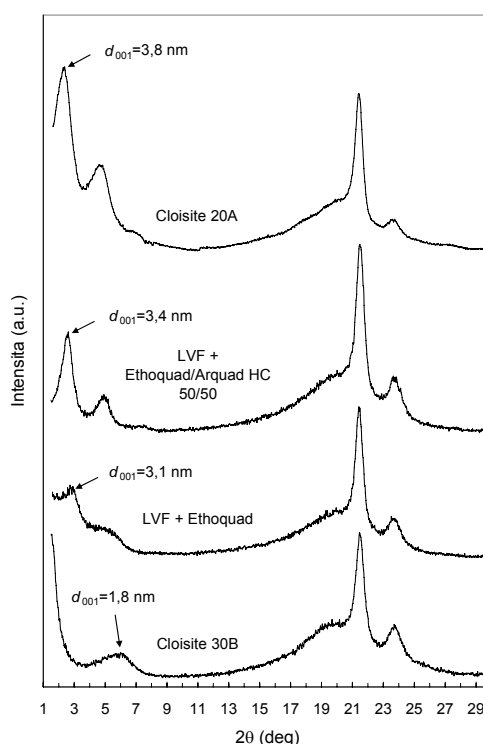


Figura 3.21: Spettri XRD dei nanocompositi a base di EVA14 col 5% di argille diverse.

Nella Figura 3.21 sono confrontati gli spettri XRD dei compositi preparati per miscelazione nel fuso a 110°C di EVA14 con argille diverse. Con i dati fino ad oggi disponibili, relativi ad un numero limitato di composizioni non sempre direttamente confrontabili, non è possibile una interpretazione dettagliata delle differenze osservate. È tuttavia importante rilevare che, mentre il nanocomposito EVA14/Cloisite 30B ha una struttura prevalentemente esfoliata e non contiene tattoidi intercalati (pur contenendo, come illustrato in precedenza, pacchetti con spaziatura minore di quella dell'argilla di partenza), tutti gli altri nanocompositi mostrano una struttura intercalata, caratterizzata da una distanza interlamellare variabile tra 3 e 4 nm. Inoltre, nessuno degli altri compositi esaminati presenta il nuovo riflesso a grandi angoli attribuito a degradazione della Cloisite 30B.

3.4 Nanocompositi a base di copolimeri etilenici preparati per fusione statica di miscele di polveri di polimero e argilla.

L'effetto delle condizioni di preparazione dei nanocompositi sui processi di intercalazione delle catene di polimero nelle gallerie delle argille organofile, o di completa delaminazione di queste ultime, è stato studiato in questa parte del lavoro di tesi attraverso la caratterizzazione strutturale di numerosi compositi a base di EVA, preparati mediante fusione statica di miscele meccaniche di polveri di polimero ed argilla. Il confronto delle caratteristiche di questi materiali con quelle dei compositi di uguale composizione descritti nel precedente paragrafo (preparati per miscelazione nel fuso sotto l'azione di sforzi di taglio), nonché di compositi basati su matrici diverse dall'EVA, ha permesso di trarre alcune conclusioni circa l'importanza relativa dei due parametri che sono ritenuti responsabili dei processi di intercalazione ed esfoliazione: la compatibilità chimico-fisica tra macromolecole e superficie delle lamelle di silicato e l'azione meccanica esercitata sugli agglomerati di pacchetti di lamelle dal flusso di taglio e/o elongazionale cui è sottoposto il sistema durante la miscelazione in Brabender.

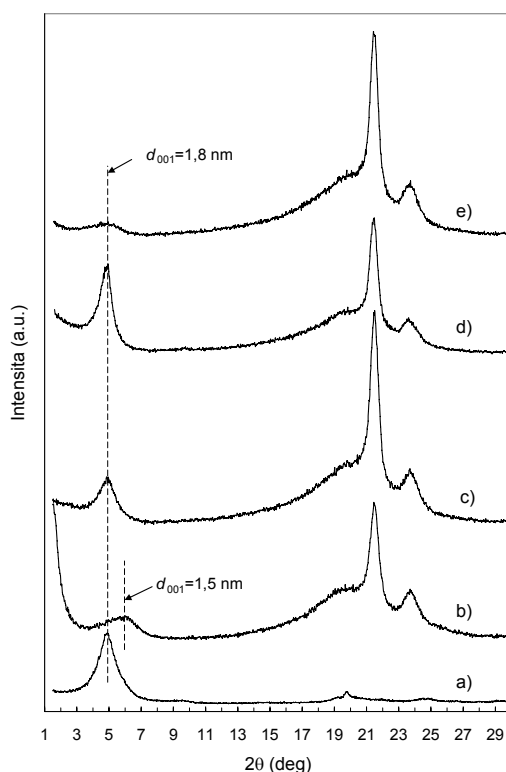


Figura 3. 22: Spettri XRD di: (a) Cloisite 30B; (b) nanocomposito EVA14/30B 95/5 da miscelazione nel fuso; (c-e) microcompositi preparati per fusione statica di miscele di polveri di EVA14 col 5% di: (c) Cloisite 30B; (d) Cloisite-Na⁺ modificata con Ethoquad O12; (e) Dellite LVF modificata con Ethoquad O12.

Nella Figura 3.22 sono riportati gli spettri XRD di un primo gruppo di compositi a base di EVA14 col 5% di Cloisite 30B o di argille modificate con Ethoquad O12, contenenti, cioè, ioni ammonio quaternario di struttura molto simile a quelli della Cloisite 30B. Si nota subito una differenza netta tra il nanocomposito EVA14/30B preparato per miscelazione nel fuso, a 110°C, (spettro *b*) e tutti gli altri materiali prodotti per fusione statica di miscele di polveri. Questi ultimi sono infatti dei convenzionali microcompositi, dal momento che, durante il trattamento termico in presenza di EVA14 fuso, la Cloisite 30B e le altre argille ad essa simili non hanno subito alcuna variazione della distanza interlamellare ed i relativi riflessi XRD, anche se di diversa intensità, hanno conservato una elevata simmetria. In altri termini, la fusione statica di miscele di EVA14 con la Cloisite 30B o con argille modificate con Ethoquad O12 non causa l'intercalazione di catene polimeriche negli spazi interlamellari che era stata invece osservata per molte coppie di copolimeri dell'etilene con altre argille[63,64]. Un'altra importante conclusione che emerge dall'esame degli spettri di Figura 3.22 è che per nessuno dei compositi preparati per fusione statica delle miscele polimero/argilla il riflesso basale di quest'ultima ha subito lo spostamento verso i grandi angoli che si osserva invece allorché la miscelazione avviene in condizioni di flusso, sotto l'azione di sforzi di taglio.

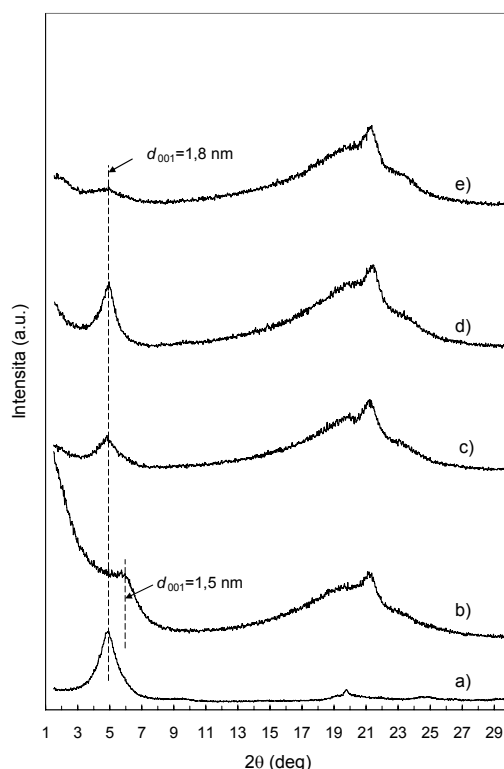


Figura 3.23: Spettri XRD di: (a) Cloisite 30B; (b) nanocomposito EVA28/30B 95/5 da miscelazione nel fuso; (c-e) microcompositi preparati per fusione statica di miscele di polveri di EVA28 col 5% di: (c) Cloisite 30B; (d) Cloisite- Na^+ modificata con Ethoquad O12; (e) Dellite LVF modificata con Ethoquad O12.

Le sorprendenti indicazioni ottenute dall'analisi strutturale dei compositi a base di EVA14 sono state pienamente confermate estendendo l'esame agli analoghi compositi contenenti EVA28 come matrice polimerica (Figura 3.23).

Le due evidenze tratte dall'analisi diffrattometrica dei compositi a base di EVA preparati per fusione in assenza di sforzi di taglio: mancata intercalazione e mancato spostamento del riflesso basale verso i grandi angoli, potrebbero suggerire che:

1) l'intercalazione delle catene di EVA nelle gallerie della Cloisite 30B e delle argille con struttura simile del modificante organico è possibile solo quando la miscelazione comporta la applicazione di sforzi meccanici, con la conseguenza che questi ultimi dovrebbero essere considerati come il parametro di maggiore importanza nel processo di formazione delle nanostrutture;

2) i fenomeni (probabilmente degradativi) che stanno alla base della riduzione dell'altezza delle gallerie della Cloisite 30B si manifestano solo quando il sistema è sottoposto a sforzi meccanici, i quali, permettendo l'intercalazione delle catene di polimero nelle gallerie potrebbero consentire loro di interagire con gli ioni ammonio quaternario ionicamente legati alla superficie delle lamelle. In altri termini, l'osservazione fatta in precedenza, che la degradazione della Cloisite 30B avviene più velocemente se essa è miscelata con un polimero piuttosto che trattata termicamente da sola, potrebbe trovare spiegazione proprio nelle interazioni tra le catene polimeriche e la superficie delle lamelle di silicato, le quali sono possibili solo a seguito di intercalazione.

Tuttavia, le due indicazioni sopraindicate richiedono ulteriori approfondimenti, prima di essere considerate come conclusioni scientificamente provate.

Il fatto che l'intercalazione delle catene di EVA nelle gallerie della Cloisite 30B non avvenga, in condizioni di quiete meccanica, in miscele di polveri portate a temperature superiori al punto di fusione, non può essere certamente attribuito a scarsa compatibilità tra polimero e argilla, dal momento che tutti i lavori apparsi nella letteratura scientifica hanno dimostrato che essi formano nanocompositi con morfologia prevalentemente esfoliata [24-33, 57]. Tra le possibili cause dell'inatteso dato sperimentale sono state considerate le seguenti, che potrebbero eventualmente agire in modo sinergico:

1) una minore mobilità delle catene di EVA, rispetto a quelle di altri copolimeri etilenici per i quali è stato dimostrato che l'intercalazione avviene facilmente, con trattamenti termici analoghi [62,63];

2) una riluttanza della Cloisite 30B, più spiccata di quella di altre argille organofile, a permettere l'intercalazione di catene polimeriche, anche se compatibili con la superficie delle lamelle, dovuta ad una particolare struttura chimica della superficie degli agglomerati che si oppone al contatto intimo delle macromolecole con i tattoidi;

3) il fatto che, nelle miscele preparate mischiando meccanicamente una polvere di polimero con l'argilla, le particelle di quest'ultima sono costituite da agglomerati con dimensioni medie di alcuni μm , troppo grandi, se almeno una delle altre cause risulta contemporaneamente operativa, per permettere l'intercalazione.

La terza possibile causa è sembrata quella più facilmente verificabile, preparando miscele polimero/argilla con dispersione spinta di particelle di minori dimensioni per precipitazione in un non solvente di una soluzione comune di polimero ed argilla. Pertanto, una quantità opportuna di EVA14, o EVA28 è stata sciolta, a temperatura prossima a quella di ebollizione (110°C), in toluene e alla soluzione è stata aggiunta la quantità di Cloisite 30B necessaria per ottenere una miscela al 5% di argilla. La soluzione è stata tenuta sotto energica agitazione per 1 h ed è stata quindi versata in un eccesso di alcool etilico. Il precipitato è stato quindi lavato accuratamente con etanolo ed essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente. Con esso sono stati preparati due provini per l'analisi XRD: il primo per compressione a temperatura ambiente, il secondo per stampaggio a 100°C . Gli spettri XRD dei quattro campioni così ottenuti sono confrontati con quello della Cloisite 30B nella Figura 3.24.

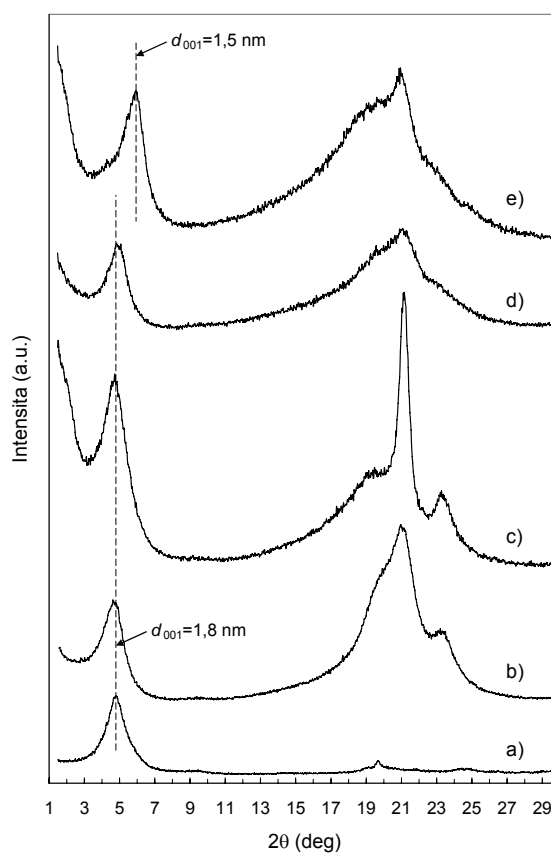


Figura 3.24: Spettri XRD di: (a) Cloisite 30B; compositi EVA14/30B (b, c) e EVA28/30B (d, e) preparati da soluzione; (b, d) provini compressi a freddo; (c, e) provini stampati a 100°C .

I due provini stampati a temperatura ambiente mostrano, come atteso, il riflesso inalterato della Cloisite 30B. Ciò conferma che i due campioni sono effettivamente miscele di EVA con l'argilla, nelle quali quest'ultima è dispersa molto finemente. Nel caso del composito a base di EVA14, la fusione in assenza di sforzi di taglio non provoca variazioni apprezzabili nella posizione angolare del riflesso basale dell'argilla, analogamente a quanto già osservato per il composito di ugual composizione preparato per fusione statica della miscela meccanica di polveri (Figura 3.22, spettro *c*). Dal confronto dei due spettri delle Figure 3.22 e 3.24 relativi alla stessa composizione, è possibile tuttavia rilevare che quello del composito preparato da soluzione presenta un forte aumento dell'intensità diffratta a bassi angoli, che può esser considerato come indice di un maggior grado di esfoliazione. Ricordando che in nessuno dei lavori pubblicati sui nanocompositi EVA/Cloisite 30B [24-33, 57] è stata vista la presenza di tattoidi con struttura intercalata, la differenza osservata può essere interpretata ammettendo che una parziale intercalazione, che evidentemente decorre subito fino alla completa esfoliazione, è avvenuta per il composito preparato da soluzione. Nel caso del composito a base di EVA28, la fusione statica provoca invece la completa scomparsa dei tattoidi con la distanza interlamellare dell'argilla di partenza e la comparsa del riflesso spostato verso angoli maggiori. Anche in questo caso, il confronto dello spettro (*e*) di Figura 3.24 con lo spettro (*c*) di Figura 3.23 dimostra che nel primo si ha un maggiore aumento dell'intensità diffratta a bassi angoli che suggerisce un buon livello di delaminazione. In questo caso, dunque, l'intercalazione degli spazi interlamellari da parte delle macromolecole di EVA28 sembra essere avvenuta in modo completo, portando, da una parte, alla dispersione di lamelle singole di silicato nella massa di polimero (esfoliazione) e, dall'altra alla degradazione dell'argilla con contrazione della distanza interlamellare. Confrontando invece lo spettro (*e*) di Figura 3.24 con lo spettro (*b*) di Figura 3.23, relativo al composito ottenuto per miscelazione in Brabender, si osserva chiaramente che, in quest'ultimo, la percentuale di argilla esfoliata è nettamente maggiore, mentre molto minore è la quantità di argilla che ha subito i processi degradativi che sono responsabili del riflesso XRD a $2\theta \approx 6^\circ$. Ciò suggerisce che gli sforzi di taglio che agiscono nelle preparazioni effettuate per miscelazione nel fuso favoriscono la dispersione delle lamelle singole di silicato prodotte per esfoliazione, impedendo, o limitando, la loro riorganizzazione in pacchetti con spaziatura ridotta a seguito della degradazione del componente organico. Il diverso comportamento di EVA14 ed EVA28, evidenziato dagli spettri XRD di Figura 3.24, sembra indicare che la compatibilità del polimero con l'argilla, che in diversi studi precedenti era stata trovata maggiore per l'EVA28, rivesta un ruolo importante nel favorire i processi di intercalazione nelle gallerie della Cloisite 30B.

I risultati discussi sopra dimostrano che la Cloisite 30B, anche se opponendo una maggiore resistenza alla intercalazione di catene di EVA di quella opposta da altre argille nei confronti di altri copolimeri etilenici [63,64], può subire la penetrazione di catene di EVA28, anche in assenza di sforzi di taglio, purché dispersa sotto forma di particelle sufficientemente fini. Tuttavia, i risultati ottenuti in un precedente studio [62] su compositi contenenti la stessa Cloisite 30B e matrici polimeriche diverse, preparati per fusione statica di miscele di polveri preformate, sembrano confermare la maggiore riluttanza della Cloisite 30B nei confronti dell'intercalazione da parte delle catene di EVA, rispetto a quella di altri copolimeri etilenici. In detto studio, erano stati analizzati un composito a base di copolimero etilene-acido acrilico (Escor 5100) ed uno a base di polietilene innestato con anidride maleica (Polybond 3009). Gli spettri XRD dei provini ottenuti dalle miscele di polveri per compressione a temperatura ambiente e per stampaggio a $T > T_m$ (110°C per il composito con Escor; 150° per quello con Polybond) sono riprodotti in Figura 3.25. Essi mostrano che con queste matrici, evidentemente più compatibili e/o più mobili di EVA (in particolare di EVA14), la fusione delle miscele di polveri in assenza di sforzi di taglio produce gli stessi effetti (esfoliazione, e parziale degradazione, della Cloisite 30B) ottenuti per miscelazione nel fuso.

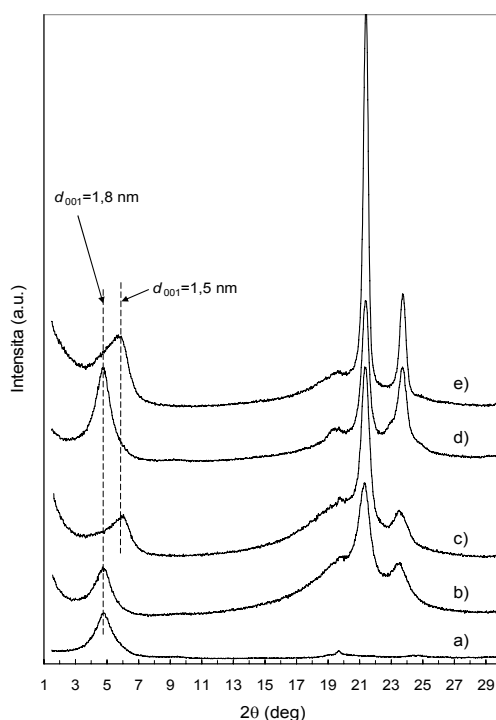


Figura 3.25: Spettri XRD di: (a) Cloisite 30B; compositi Escor/30B (b, c) e Polybond/30B (d, e) preparati da soluzione; (b, d) provini compressi a freddo; (c, e) provini stampati a $T > T_m$.

L'ultima ipotesi considerata, secondo la quale dovrebbe essere imputata alle catene di EVA, forse perché dotate di bassa mobilità nello stato fuso, la mancata o difficile intercalazione nelle gallerie della Cloisite 30B, quando il polimero e l'argilla sono messi in contatto a $T > T_m$ senza imporre un

flusso di taglio al sistema, appariva come la più ragionevole proprio perché la semplice applicazione di sforzi di taglio, a parità di altre condizioni, era sufficiente a garantire la completa scomparsa dell'argilla, in buona parte per delaminazione e in misura minore, ma variabile da caso a caso, per formare tattoidi con distanza di ripetizione ridotta. Allo scopo di verificare questa ipotesi, sono stati preparati, mediante fusione statica di miscele di polveri, compositi di EVA14 e EVA28 con argille diverse dalla Cloisite 30B e le loro caratteristiche strutturali sono state confrontate con quelle di analoghi compositi prodotti per miscelazione nel fuso. Ad esempio, nella Figura 3.26 sono riportati gli spettri XRD dei compositi preparati con la Cloisite 20A e con la Dellite LVF modificata con Arquad HC, assieme a quelli delle due argille. La Figura dimostra chiaramente che in tutti i casi si è avuta la completa intercalazione delle argille e la formazione di nanocompositi caratterizzati dalla stessa distanza interlamellare (circa 3,9 nm) già osservata per uno dei compositi preparato per miscelazione nel fuso (cf. Figura 3.21).

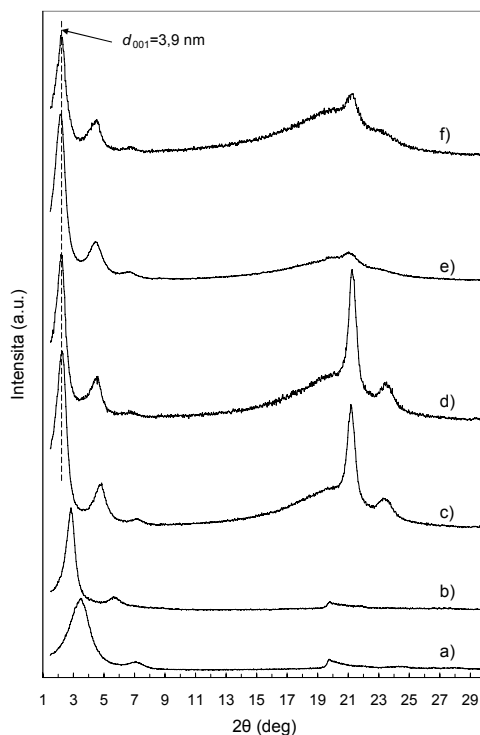


Figura 3.26: Spettri XRD di: (a) Cloisite 20A; (b) Dellite LVF modificata con Arquad HC; compositi di EVA14 (c, d) e EVA28 (e, f) col 5% di Cloisite 20A (c, e) e LVF modificata (d, f) preparati per fusione di miscele di polveri in assenza di sforzi di taglio.

Infine, nella Figura 3.27, sono mostrati i diffattogrammi registrati per compositi, preparati per fusione in assenza di flusso, di EVA con alcune delle argille sintetizzate in questo lavoro di tesi per modifica con quantità equimolari di tensioattivi diversi. Mentre le argille modificate con solo Ethoquad O/12 si comportano come la Cloisite 30B e non subiscono variazioni di struttura per

trattamento termico statico in presenza di EVA, quelle modificate con Arquad HC, ma anche con miscele 50/50 di Ethoquad O12 ed Arquad HC, subiscono intercalazione completa con formazione di pacchetti con distanza interlamellare di circa 3,9 nm. Si può dunque concludere che la sostituzione di una metà degli ioni ammonio derivati da Ethoquad con quelli derivati da Arquad è sufficiente a cambiare radicalmente il comportamento delle argille con struttura simile a quella della Cloisite 30B. L'impiego di argille modificate con proporzioni diverse dei due tensioattivi formerà l'oggetto di studi successivi.

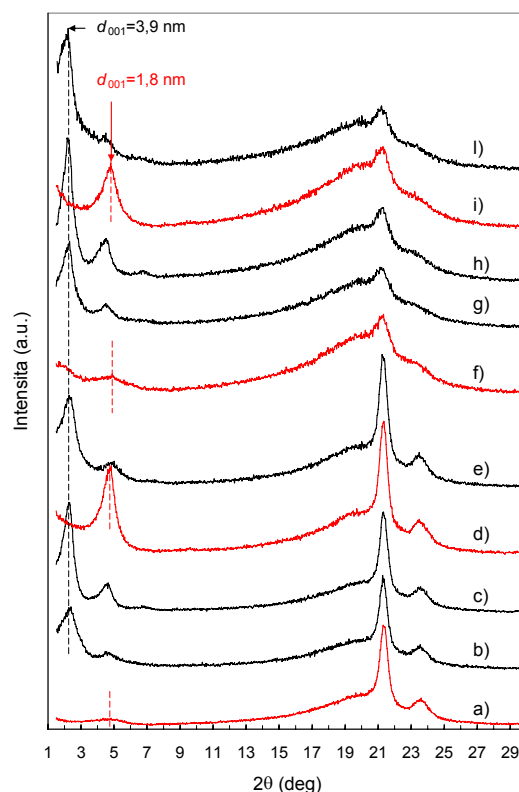


Figura3. 27: Spettri XRD dei compositi a base di EVA14 (a-e) ed EVA28 (f-l), preparati per fusione in assenza di flusso col 5% di: Dellite LVF modificata con Ethoquad O12 (a, f), Ethoquad O12/Arquad HC 50/50 (b, g), Arquad HC (c, h); Cloisite- Na^+ modificata con Ethoquad O12 (d, f), Ethoquad O12/Arquad HC 50/50 (e, l).

3.5 Struttura e morfologia dei nanocompositi Nylon-6/Cloisite 30B. Effetto delle condizioni usate per la loro preparazione.

Come descritto nel Capitolo 1, i nanocompositi del Nylon-6 con i silicati stratificati (argille) sono stati preparati per la prima volta nei laboratori di ricerca della Toyota nei primi anni 1990 e, grazie ai miglioramenti sensibili delle loro proprietà, rispetto a quelle della matrice pura, hanno trovato applicazione industriale ed hanno dato l'avvio al gran numero di studi, in molti laboratori accademici ed industriali di tutto il mondo, che hanno riguardato tutti i diversi aspetti della produzione e delle prestazioni e possibili applicazioni dei nanocompositi contenenti tutte le altre matrici polimeriche note. Nei laboratori Toyota, i nanocompositi a base di Nylon-6 furono preparati utilizzando la procedura basata sulla polimerizzazione in situ, il principio della quale è stato già richiamato nel Capitolo 1. Secondo questa procedura, l'argilla è dispersa nel monomero (ϵ -caprolattame) e la miscela è poi sottoposta a polimerizzazione, con tecnica analoga a quella normalmente adoperata per la produzione del Nylon-6, fino ad ottenere il nanocomposito allo stato fuso, alla temperatura di circa 250°C.

Successivamente, è stato dimostrato che i nanocompositi Nylon-6/argilla possono essere prodotti anche col metodo, generalmente più conveniente per i materiali termoplastici, della miscelazione nel fuso [65], e da allora numerosi studi sono stati eseguiti al fine di ottimizzare le condizioni di questa tecnica di preparazione per ottenere nanocompositi con proprietà paragonabili, o superiori, rispetto a quelle ottenibili con la tecnica della polimerizzazione in situ. In particolare, è stato dimostrato che morfologie caratterizzate da un elevato grado di esfoliazione possono essere ottenute per miscelazione nel fuso ($T=230-250^{\circ}\text{C}$) di Nylon-6 con argille organofile contenenti un solo sostituito alchilico lungo (ad es. del tipo 3MTN), anziché due (al contrario di quanto richiesto per i nanocompositi basati su polimeri di minore polarità come le poliolefine) e, ancor meglio, contenenti radicali 2-idrossietilici in sostituzione di quelli metilici (come è il caso della Cloisite 30B).

Studi sulla preparazione di nanocompositi del Nylon-6 mediante fusione statica di miscele di polveri di polimero ed argilla organofila preformate sono stati condotti in un numero limitato di lavori [66, 67], con l'unico scopo di ottenere informazioni circa l'effetto degli sforzi di taglio sui processi di intercalazione ed esfoliazione subiti dalle argille organofile poste in contatto con Nylon-6 fuso, dal momento che, sul piano pratico, è ovvia la convenienza di preparare i nanocompositi utilizzando le stesse procedure (estrusione, stampaggio ad iniezione, ecc.) che sono normalmente impiegate per la trasformazione della poliammide pura e che coinvolgono l'applicazione di sforzi di taglio più o meno intensi. Questi studi [66, 67] hanno dimostrato che l'intercalazione delle catene di poliammide all'interno delle gallerie dell'argilla avviene molto velocemente, quando una miscela di polveri preformata è riscaldata in condizioni di quiete meccanica a temperature superiori a quella di

fusione della poliammide, purché la modifica per scambio ionico dell'argilla sia stata fatta con i tensioattivi più opportuni per garantire una elevata compatibilità col polimero. Gli sforzi di taglio, sono ovviamente utili per garantire la dispersione omogenea delle lamelle di silicato, man mano che queste si liberano dai tattoidi a seguito della ulteriore intercalazione di catene di poliammide. Come già ricordato nella Introduzione della tesi, tuttavia, persiste una disputa, tra i diversi gruppi di ricerca, per quanto riguarda l'importanza relativa, al fine della formazione di morfologie intercalate ed esfoliate, della compatibilità polimero-argilla e degli sforzi meccanici che agiscono sul sistema. Secondo alcuni [66, 67], l'elevata compatibilità tra catene polimeriche e superficie delle lamelle di silicato è condizione necessaria, ma anche sufficiente, per l'intercalazione e per la completa disorganizzazione (fino all'esfoliazione propriamente detta) dei tattoidi. Secondo altri [68, 69], gli sforzi di taglio, che durante la miscelazione o l'estrusione agiscono sugli aggregati dei tattoidi, sono responsabili della graduale esfoliazione delle lamelle di silicato più esterne e della loro dispersione nella massa del polimero mentre l'intercalazione dovuta alla penetrazione delle catene polimeriche nelle gallerie, con loro conseguente espansione, non è da considerare come necessario precursore dell'esfoliazione.

La terza importante procedura di preparazione di nanocompositi indicata nella Introduzione, cioè la miscelazione in soluzione, non è stata mai studiata in dettaglio fino ad oggi, per il Nylon. Le ragioni di ciò possono essere molteplici. Innanzi tutto, come è ben noto, si preferisce sempre evitare l'uso di solventi, per motivi sia economici che di rispetto dell'ambiente, quando non sia strettamente necessario per l'indisponibilità di procedure operative alternative; questa circostanza non si verifica nel caso dei nanocompositi a base di Nylon per i quali, come già detto, sono disponibili e facilmente applicabili le tecniche di polimerizzazione in situ e di miscelazione nel fuso. Inoltre, la tecnica di miscelazione in soluzione richiede la disponibilità di un solvente capace di sciogliere il polimero ed avere buona compatibilità per l'argilla in modo da provocarne il rigonfiamento e la dispersione più spinta possibile. I solventi più comuni del Nylon-6 sono l'acido solforico, che tuttavia non può essere usato come disperdente di una argilla organicamente modificata, e l'acido formico (FA). Quest'ultimo, però non presenta sufficiente affinità nei confronti delle argille organofile che hanno maggior tendenza a dare morfologie esfoliate col Nylon-6, come la Cloisite 30B e le argille modificate con ottadecilammina (ODA) come il Nanofil 848. Ricercatori giapponesi [70] hanno dimostrato che, sciogliendo in FA un nanocomposito Nylon-6/argilla modificata con ODA, precedentemente preparato per miscelazione nel fuso, si ottiene una soluzione torbida stabile nel tempo, a dimostrazione del fatto che durante la miscelazione nel fuso si sono verificate interazioni (probabilmente legami ad idrogeno), tra i gruppi amminici e ammidici del Nylon e la superficie delle lamelle di silicato, che non sono disturbate dalla presenza di FA. Al contrario, miscelando una

soluzione di Nylon in FA con una sospensione di argilla nello stesso solvente, si osserva una veloce sedimentazione delle particelle di argilla, mentre la soluzione di Nylon riacquista rapidamente l'originale trasparenza. Queste esperienze dimostrano chiaramente che la semplice miscelazione di Nylon ed argilla in FA non consente l'instaurarsi delle interazioni, ottenibili invece all'atto della miscelazione nel fuso, che garantiscono la formazione di una dispersione spinta dell'argilla nel polimero.

Malgrado che, almeno finora, non siano state trovate le condizioni che permettono di ottenere nanocompositi Nylon/argilla per miscelazione in soluzione, sono stati eseguiti interessanti studi [71-72] sulla preparazione di nanofibre per elettrofilatura di soluzioni di nanocompositi Nylon/argilla preformati in 1,1,1,3,3,3-esafuoro-isopropanolo (HFIP) o in FA.

L'elettrofilatura è un metodo diretto per produrre nanofibre (con diametro da 50 a 500 nm) da soluzioni di polimeri. Una soluzione di polimero, con viscosità simile a quella del miele, è posta in un recipiente, ad esempio una normale pipetta, e, per mezzo di un elettrodo, ad esempio un filo di rame, si applica alla soluzione un campo elettrico (5-40 KV). Un collettore collegato a terra è posto ad una distanza opportuna dall'ugello (fino ad 1 metro). Quando il campo elettrico raggiunge un valore critico tale che l'attrazione elettrostatica supera la tensione superficiale della goccia di soluzione appesa all'ugello e vince la forza viscoelastica della soluzione stessa, un getto elettricamente carico viene proiettato verso il collettore e viaggia in modo rettilineo per una certa lunghezza (detta jet length). Poi comincia a piegarsi ed a formare spire ed il fenomeno è chiamato bending instability. Questo processo provoca un forte allungamento del getto di soluzione, con un rapporto di stiro di oltre 10.000 in un tempo inferiore a 50 ms. La velocità di stiro risulta quindi elevatissima (fino a $1.000.000\text{ s}^{-1}$). In queste condizioni si ha un elevato allineamento delle catene lungo l'asse della fibra. Nell'elettrofilatura, il solvente è allontanato per evaporazione, data l'elevatissima area superficiale, mentre nei normali processi di filatura ad umido si rende necessario l'uso di un bagno di coagulazione. Le nanofibre prodotte per elettrofilatura possono essere raccolte in forma di tessuto-non-tessuto, oppure di fiocco orientato.

La prima esperienza di elettrofilatura di una soluzione in HFIP di un nanocomposito a base di Nylon-6 e Cloisite 30B precedentemente preparato per miscelazione nel fuso è stata realizzata da Fong e coll. nel 2002 [71, 72]. Questi autori hanno usato l'HFIP perché più volatile dell'acido formico e quindi più facilmente evaporabile in modo completo durante l'elettrofilatura. L'HFIP è un buon solvente per il Nylon-6 ma non è un buon disperdente per la Cloisite 30B. Miscelando una soluzione di Nylon in HFIP con una sospensione (agitata con ultrasuoni) di Cloisite 30B e producendo poi un film per evaporazione, questi autori hanno ottenuto un microcomposito tradizionale, caratterizzato da un picco di diffrazione corrispondente ad una spaziatura (1,7 nm)

praticamente uguale a quella (1,8 nm) della Cloisite di partenza. Essi hanno dunque dimostrato che la procedura di miscelazione in soluzione non produce un nanocomposito, se effettuata in HFIP, con Cloisite 30B. Viceversa, sciogliendo in HFIP un nanocomposito esfoliato, preparato per miscelazione nel fuso, e producendo con la soluzione un film per evaporazione, la morfologia esfoliata permane. Questo comportamento, perfettamente analogo a quello osservato da Liu e coll. [71] per il sistema Nylon-6/FA/argilla modificata con ODA, dimostra che durante la miscelazione nel fuso si stabiliscano interazioni forti (legami ad idrogeno) dei gruppi ammidici e carbonilici della poliammide con gli atomi di ossigeno della superficie di silicato, nonché con i gruppi ossidrilici liberi presenti sui bordi delle lamelle. La addizione di HFIP al nanocomposito non provoca lo spostamento delle catene di Nylon adsorbite sulla superficie delle lamelle e la morfologia esfoliata è mantenuta. Ed è proprio grazie a ciò che Fong e coll. [71, 72] hanno potuto produrre le nanofibre di nanocomposito per elettrofilatura. Questi autori hanno anche trovato, tuttavia, che sciogliendo il nanocomposito, anziché in HFIP, in una miscela di HFIB con quantità relativamente piccole di dimetilformammide (DMF), la struttura esfoliata collassa e si formano tattoidi intercalati ($d_{001} = 3,46$ nm). Ciò, perché la DMF è un forte accettore di legami idrogeno e compete con la poliammide causandone il desorbimento dalla superficie delle lamelle di silicato.

Frey e coll. [73] hanno studiato l'elettrofilatura di soluzioni in FA di un nanocomposito preparato per miscelazione nel fuso da Nylon-6 e Cloisite 30B ed hanno verificato che l'alto grado di esfoliazione del nanocomposito è, anche in questo caso, preservato nelle fibre, malgrado che il FA possa formare legami ad idrogeno e dar luogo ad interazioni elettrostatiche con l'argilla. In altri termini, il comportamento di FA nei confronti del nanocomposito Nylon-6/Cloisite 30B è simile a quello di HFIP, osservato da Fong [71, 72] e diverso da quello che si osserva quando l'HFIP è addizionato con piccole quantità di DMF.

Questi interessanti studi sulla elettrofilatura di soluzioni di nanocompositi Nylon-6/argilla preformati, hanno fornito utili informazioni sulle interazioni dei diversi solventi del Nylon con le argille ed hanno confermato che la semplice miscelazione in soluzione non ha permesso, finora, di ottenere nanocompositi a base di Nylon.

Come indicato nel Capitolo 1, uno degli obiettivi del presente lavoro di tesi era lo studio dell'effetto esercitato dalle condizioni operative adoperate per la preparazione sulla struttura e la morfologia di nanocompositi a base di Nylon-6 e Cloisite 30B. Pertanto, la preparazione di tali nanocompositi è stata effettuata sia per miscelazione nel fuso, con l'uso di un miscelatore statico Brabender, a temperature di 250°C, sia per fusione in condizioni di quiete meccanica di miscele di polveri di polimero e argilla, sia, infine, utilizzando una tecnica di miscelazione in soluzione analoga a quella già adoperata presso il nostro laboratorio per la preparazione di nanocompositi a base di copolimeri

dell'etilene, con rimozione del solvente eseguita a temperatura ambiente, seguita eventualmente da ricottura a temperatura prossima o superiore a quella del polimero.

La preparazione di nanocompositi Nylon-6/Cloisite 30B per miscelazione nel fuso è già stata descritta nella letteratura scientifica. La loro morfologia è caratterizzata da un elevato grado di esfoliazione e la presenza di lamelle di silicato influisce sui processi di cristallizzazione del Nylon favorendo la formazione della struttura cristallina γ , che nel polimero puro si rileva solo a seguito di raffreddamento molto veloce, accanto alla più stabile struttura α . Le esperienze di sintesi di nanocompositi prodotti per miscelazione nel fuso sono state eseguite, in questo lavoro di tesi, sia per confermare le informazioni di letteratura ed avere a disposizione materiali da usare come termini di paragone per i compositi che si intendeva preparare con le altre procedure, sia anche per estendere l'indagine alla struttura e morfologia di nanocompositi con contenuti di argilla maggiori (10-20% in massa) di quelli normalmente usati nei lavori precedenti ($\leq 5\%$).

Nella Figura 3.28 sono riportati gli spettri XRD della Cloisite 30B e dei campioni, stampati a 250°C e raffreddati lentamente nella pressa, di Nylon-6 e dei nanocompositi col 5, 10 e 20% di argilla,. Come già ricordato, lo spettro della Cloisite 30B presenta un riflesso a $2\theta \approx 4,8^\circ$, corrispondente ad una distanza interlamellare $d_{001} = 1,88$ nm. In accordo con la letteratura, il nanocomposito col 5% di argilla non mostra alcun riflesso nella regione dei bassi angoli, ma solo un forte aumento dell'intensità diffratta, ciò che indica una morfologia prevalentemente esfoliata. L'analisi XRD indica che anche il composito col 10% di argilla è prevalentemente esfoliato, in accordo con [67], mentre per quello col 20% di argilla si osserva, accanto al consueto aumento dell'intensità diffratta ai bassi angoli, anche un riflesso intenso ed esteso su un ampio intervallo di angoli, con massimo a $2\theta \approx 2,5^\circ$, corrispondente ad una spaziatura $d_{001} \approx 3,5$ nm. Ciò dimostra la presenza, in questo materiale, di pacchetti intercalati, con basso ordine strutturale, accanto a lamelle singole di silicato. Per nessuno dei compositi è stato osservato il riflesso a $2\theta \approx 6^\circ$ attribuito a decomposizione della Cloisite 30B.

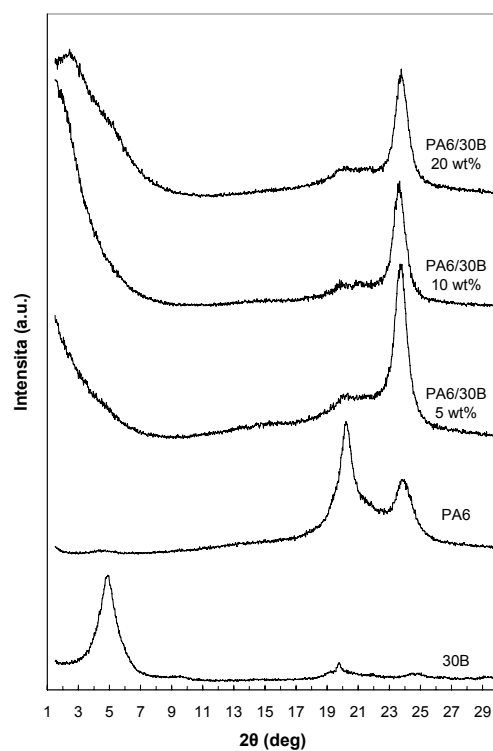


Figura 3.28: Spettri XRD della Cloisite 30B, del Nylon-6 e di loro nanocompositi preparati per miscelazione nel fuso, stampati per compressione a 250°C e raffreddati lentamente.

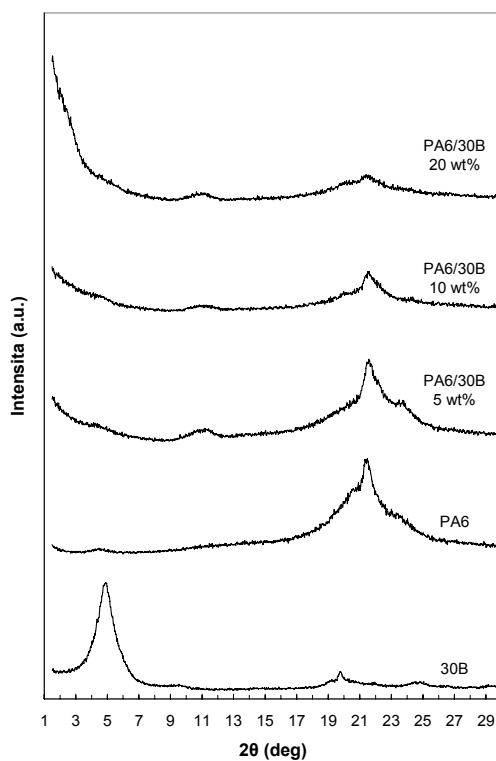


Figura 3.29: Spettri XRD della Cloisite 30B, del Nylon-6 e di loro nanocompositi preparati per miscelazione nel fuso, stampati per compressione a 250°C e temprati in acqua.

Nella Figura 3.29 sono riportati gli spettri XRD degli stessi materiali raffreddati velocemente per immersione in acqua fredda, dopo stampaggio a compressione a 250°C. La differenza interessante, per quanto riguarda la zona dei bassi angoli, a parte la minore intensità diffratta osservata per i campioni temprati, probabilmente legata ad una minore orientazione delle lamelle di silicato, riguarda il composito col 20% di argilla per il quale non è più osservabile un riflesso basale ben distinto. Ciò lascia supporre che un processo di cristallizzazione lento, come quello intervenuto nei campioni di Figura 3.28, comporta, man mano che i cristalliti di poliammide aumentano di dimensioni, una più spinta segregazione delle lamelle di silicato ed una loro riorganizzazione in pacchetti intercalati.

Le differenze più importanti tra gli spettri riportati nelle due Figure riguardano però i riflessi legati alla struttura cristallina della poliammide. Nel Nylon-6 sono state osservate due forme cristalline, indicate come α e γ [74]. La forma cristallina α , termodinamicamente stabile, è formata da strati di catene con conformazione estesa (zig-zag planare), orientate in modo anti-parallelo, ed unite da legami idrogeno giacenti sullo strato, come schematizzato in Figura 3.30a. L'impacchettamento degli strati dà luogo ad una struttura cristallina monoclinica. Nella forma cristallina γ , termodinamicamente instabile, i legami ad idrogeno si formano tra macromolecole con orientazione parallela. Ciò è possibile solo se i legami ammidici ruotano di circa 60° fuori dal piano degli strati (Figura 3.30b). I legami idrogeno sono dunque scambiati tra catene appartenenti a strati diversi e la struttura risultante è pseudoesagonale.

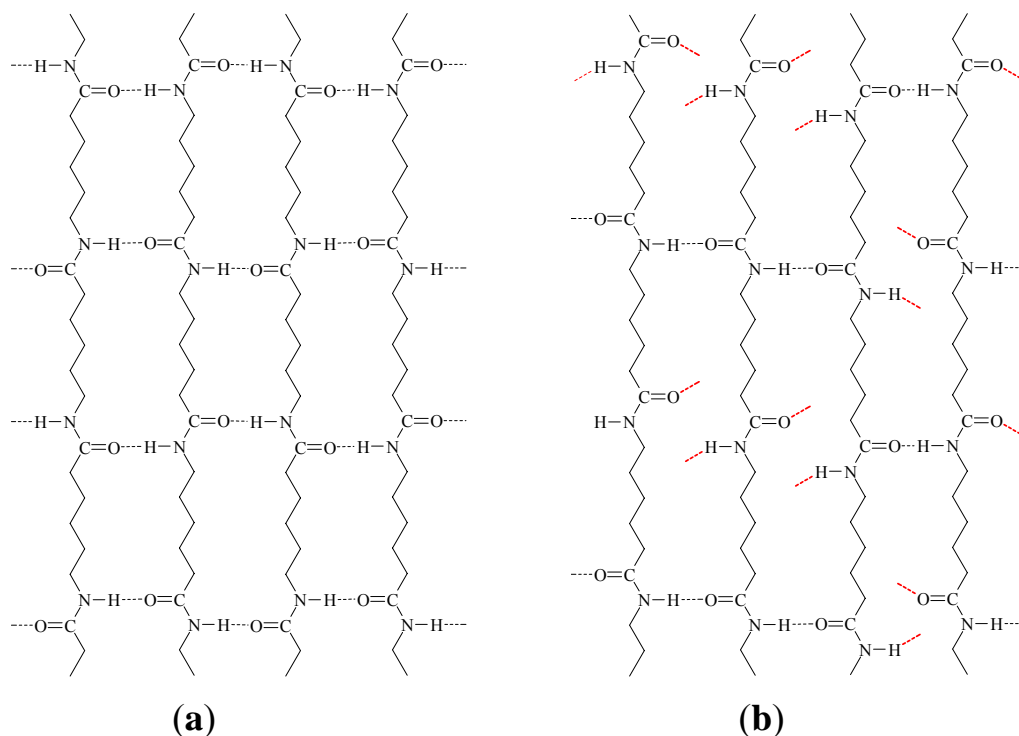


Figura 3.30: Schemi delle strutture cristalline α (a) e γ (b) del Nylon-6.

Le due forme cristalline α e γ normalmente coesistono nei campioni di Nylon-6. Tuttavia, la forma termodinamicamente più stabile (α) predomina nei campioni prodotti da soluzione per lenta evaporazione del solvente, per raffreddamento lento dal fuso o per ricottura a temperature prossime a quella di fusione (220°C), mentre la forma γ predomina nei campioni raffreddati velocemente dal fuso, come le fibre, e nei nanocompositi Nylon-6/argilla [74].

Lo spettro XRD della forma cristallina α è caratterizzato da due riflessi principali: il primo (200) a $2\theta = 20,09^\circ$ ($d = 0,442$ nm); il secondo (002+202), generalmente un po' più intenso, a $2\theta = 24,12^\circ$ ($d = 0,369$ nm). Quello della forma cristallina γ mostra invece un unico riflesso intenso (200) nella zona dei grandi angoli, a $2\theta = 21,1^\circ$ ($d = 0,421$ nm), più un riflesso più debole (020) ad angoli minori ($2\theta = 11,2^\circ$, $d = 0,790$ nm), legato alla distanza di ripetizione tra i gruppi ammidici lungo le catene del polimero.

Negli spettri XRD di Figura 3.29, relativi ai campioni di Nylon-6 e di nanocompositi raffreddati bruscamente dallo stato fuso, si nota la presenza predominante della forma cristallina γ (in particolare, per i nanocompositi è più evidente il riflesso a $2\theta = 11,2^\circ$). Si osserva altresì, tuttavia, che il grado di cristallinità diminuisce al crescere del contenuto di argilla. Ciò è in accordo con i risultati di studi precedenti [75] che hanno dimostrato che le lamelle di silicato si comportano da agenti nucleanti, aumentando la velocità di cristallizzazione, quando il contenuto di argilla è basso, mentre ritardano la cristallizzazione a contenuti maggiori.

Nella Figura 3.28, la struttura cristallina α è ben rappresentata nello spettro del Nylon-6 puro. Gli spettri dei nanocompositi, invece, mostrano un solo riflesso intenso nella zona dei grandi angoli. Tuttavia, la posizione angolare di questo riflesso ($2\theta \approx 23,8^\circ$) e l'assenza del riflesso a $2\theta = 11,2^\circ$ permettono di assegnare con sicurezza gli spettri alla forma cristallina α . Il fatto che l'altro riflesso tipico della forma α , a $2\theta = 20,09^\circ$, sia praticamente assente negli spettri dei nanocompositi dimostra che i cristalliti della poliammide hanno assunto una particolare orientazione che impedisce l'osservazione del riflesso (200) della struttura α , nelle misure XRD da noi effettuate in riflessione, o ne limita fortemente l'intensità. Ciò suggerisce che le lamelle di silicato, le quali a seguito della pressofusione assumono una orientazione prevalentemente parallela alle facce dei dischetti stampati, influenzino in modo piuttosto importante le direzioni di accrescimento dei cristalliti della matrice polimerica, durante il processo di cristallizzazione.

L'effetto degli sforzi di taglio che sono esercitati sui compositi durante la miscelazione nel fuso emerge dal confronto degli spettri XRD di Figura 3.28 con quelli di Figura 3.31, relativi a compositi di ugual composizione preparati per fusione statica di miscele di polveri.

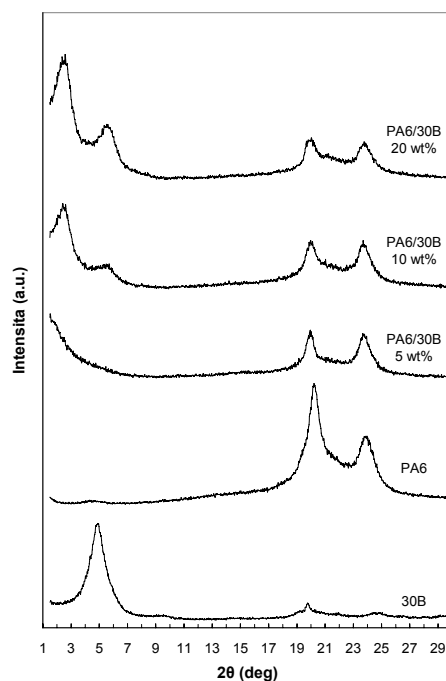


Figura 3.31: Spettri XRD della Cloisite 30B, del Nylon-6 e di loro nanocompositi preparati per fusione statica, a 250°C, di miscele di polveri, e successivo lento raffreddamento.

Nella regione dei bassi angoli, il composito col 5% di Cloisite non presenta alcun picco di riflessione e ciò suggerisce che, in accordo con quanto trovato da altri [66, 67], anche in assenza di sforzi di taglio l'intercalazione di catene di Nylon-6 all'interno delle gallerie della Cloisite 30B avviene facilmente, a temperature maggiori del punto di fusione del polimero, e decorre fino alla completa scomparsa della regolarità strutturale dei pacchetti di lamelle di silicato. Mentre per il nanocomposito preparato per miscelazione nel fuso l'indicazione XRD di una morfologia prevalentemente esfoliata è stata convalidata da analisi di microscopia elettronica in trasmissione (TEM), ripetutamente citate nella letteratura scientifica, l'analoga indicazione dell'analisi diffrattometrica del composito preparato per fusione in assenza di sforzi di taglio deve ancora essere verificata attraverso analisi microscopiche, sulle quali riferiamo nel seguito. Per il momento, è sufficiente rimarcare che lo spettro XRD del composito col 5% di argilla di Figura 3.31 dimostra che la regolarità nell'impacchettamento delle lamelle di silicato è stata completamente distrutta, pur in assenza di sforzi meccanici, grazie alla intercalazione di catene polimeriche negli spazi interlamellari. In altri termini, il trattamento termico eseguito in condizioni di quiete meccanica ha portato ad un nanocomposito la cui morfologia può, quantomeno, definirsi intercalata-disordinata. Per i compositi con contenuto di argilla maggiore, la distruzione dell'ordine strutturale dei tattoidi di silicato non si verifica più, in modo completo. In effetti, nella regione dei bassi angoli ($2\theta \approx 2,5^\circ$) si nota un riflesso basale, con ordine superiore, la cui intensità aumenta allorché il contenuto di argilla

viene aumentato dal 10 al 20% in massa. Tuttavia, il confronto di tale riflesso con quello della Cloisite 30B dimostra chiaramente che quest'ultima ha subito una completa intercalazione da parte delle catene di poliammide. La struttura intercalata di questi nanocompositi è relativamente regolare, come dimostrato dal fatto che i riflessi sono acuti e presentano un ordine superiore, ed è caratterizzata da una spaziatura $d_{001} \approx 3,5$ nm, identica a quella rilevata, anche se con struttura nettamente più disordinata, per i tattoidi presenti nel nanocomposito col 20% di argilla preparato per miscelazione nel fuso. Evidentemente, per i compositi Nylon-6/Cloisite 30B, la morfologia termodinamicamente stabile è quella esfoliata, grazie alla elevata compatibilità tra polimero ed argilla. Tuttavia, allorché la concentrazione locale delle lamelle di silicato è elevata e la loro distanza media scende al di sotto di un certo limite, una porzione sempre maggiore di esse tende ad organizzarsi in una struttura intercalata, con distanza interlamellare di $\sim 3,5$ nm, alla quale sembra corrispondere un minimo di energia libera. Tale situazione, per i compositi preparati per miscelazione nel fuso che hanno composizione più omogenea, si osserva quando la concentrazione di Cloisite 30B è maggiore del 10% in massa (Figura 3.28). Per i compositi preparati per fusione statica di miscele di polveri, per i quali l'omogeneità di composizione su scala micrometrica è certamente non garantita, il suddetto limite di concentrazione delle lamelle di silicato può essere superato, localmente, già per contenuti globali di Cloisite 30B molto minori. Ed il fatto che, contrariamente a quanto era stato osservato in un precedente studio per i compositi a base di HDPE-g-MA e Cloisite 20A [75], anche il composito col 5% di Cloisite 30B preparato in condizioni di quiete meccanica non presenti riflessi basali associati a tattoidi con struttura regolare dimostra chiaramente che l'elevata mobilità delle catene di poliammide permette loro, non soltanto di penetrare velocemente negli interspazi tra le lamelle di silicato per formare una struttura intercalata, ma anche di allontanarle fino a completa distruzione dell'ordine strutturale. Ciò è evidentemente possibile perché, quando la concentrazione di Cloisite 30B è relativamente bassa (5%), gli aggregati di tattoidi di cui è formata la polvere di argilla, risultano sufficientemente dispersi nella massa di polimero.

Altre importanti considerazioni riguardano il confronto degli spettri XRD delle Figure 3.28 e 3.31 relativamente alle regioni dei grandi angoli. Nei nanocompositi preparati per fusione statica delle miscele di polveri, la struttura cristallina della poliammide è prevalentemente del tipo α , come dimostra l'assenza dei riflessi a $2\theta \approx 11^\circ$ e $2\theta \approx 21^\circ$ (solo nel composito col più alto tenore di Cloisite può notarsi un accenno di questi riflessi), ma, a differenza di quanto osservato per i corrispondenti nanocompositi prodotti per miscelazione nel fuso, anche il riflesso (200) nella posizione angolare $2\theta \approx 20^\circ$ è adesso ben visibile. Ciò conferma l'ipotesi formulata per spiegare l'assenza di tale riflesso negli spettri di Figura 3.28. Infatti, nei compositi preparati per fusione

statica di miscele di polveri, è lecito attendersi una completa assenza di orientazione preferenziale delle lamelle e dei tattoidi di silicato e, di conseguenza, anche la assenza di orientazione nella direzione di crescita dei cristalliti di poliammide.

La caratterizzazione diffrattometrica dei compositi preparati nel fuso, in assenza di sforzi di taglio, ha confermato che l'intercalazione delle catene di Nylon nelle gallerie della Cloisite 30B avviene in modo molto veloce ed interessa praticamente tutti i pacchetti di lamelle, anche quelli che si trovano nelle zone più interne degli agglomerati che costituiscono la polvere di argilla impiegata per la preparazione. Tali risultati suggeriscono con discreta evidenza che il processo di intercalazione, che ha come unica forza motrice l'elevata affinità tra le catene polimeriche e la superficie delle lamelle di argilla organicamente modificata, si completa molto prima che possa aversi esfoliazione. Essi dimostrano altresì che l'intercalazione delle catene di poliammide tende a continuare fino alla completa distruzione dell'ordine strutturale dei tattoidi, purché, già nella fase iniziale del trattamento di ricottura, gli agglomerati di argilla siano sufficientemente distanziati tra loro e dispersi nella massa di polimero. In caso contrario, cioè quando il contenuto globale di argilla è maggiore del 5% circa, oltre alla delaminazione, con formazione di strutture intercalate disordinate, è possibile anche la formazione di una struttura intercalata con distanza interlamellare di $\sim 3,5$ nm.

Le conclusioni di cui sopra hanno portato ad ipotizzare che miscele di Nylon-6 e Cloisite 30B preparate in modo da garantire una dispersione più fine dell'argilla nella massa di polimero potessero portare, per fusione statica, alla completa distruzione della regolarità di impacchettamento delle lamelle di silicato, anche usando concentrazioni globali di argilla superiori al 5%. Per verificare tale ipotesi, pur prendendo atto dei risultati descritti in alcuni recenti lavori che dimostrano l'impossibilità di ottenere nanocompositi del Nylon-6 per semplice miscelazione di una sua soluzione in FA con un'argilla modificata con ODA [70], o di una soluzione in HFIP con la Cloisite 30B [71], sono state fatte esperienze di miscelazione in soluzione di FA di Nylon-6 e Cloisite 30B, precipitando poi le soluzioni in acqua, allo scopo di ottenere miscele polimero/argilla con la desiderata dispersione delle particelle di silicato. Il tentativo si basava sull'ipotesi che, miscelando la Cloisite 30B nella soluzione del Nylon in FA, gli agglomerati potessero rompersi in tattoidi singoli, o agglomerati con dimensioni minori, che dopo precipitazione sarebbero rimasti dispersi nel polimero.

Nella Figura 3.32 sono riportati gli spettri XRD delle miscele Nylon-6/Cloisite 30B col 5, 10 e 50% in massa di argilla ottenute per precipitazione in acqua di soluzioni in FA, al 5% wt/v di polimero, ripetuti lavaggi del precipitato fibroso con acqua ed alcool metilico ed essiccamento finale sotto vuoto a temperatura ambiente. Per l'analisi XRD, il precipitato fibroso è stato compresso, sempre a temperatura ambiente. Le compresse ottenute in questo modo, dopo analisi diffrattometrica, sono

state successivamente fuse a 250°C nella pressa e raffreddate poi lentamente fino a temperatura ambiente. Anche dei dischetti ottenuti dopo fusione statica a 250°C sono riportati gli spettri XRD nella Figura 3.32.

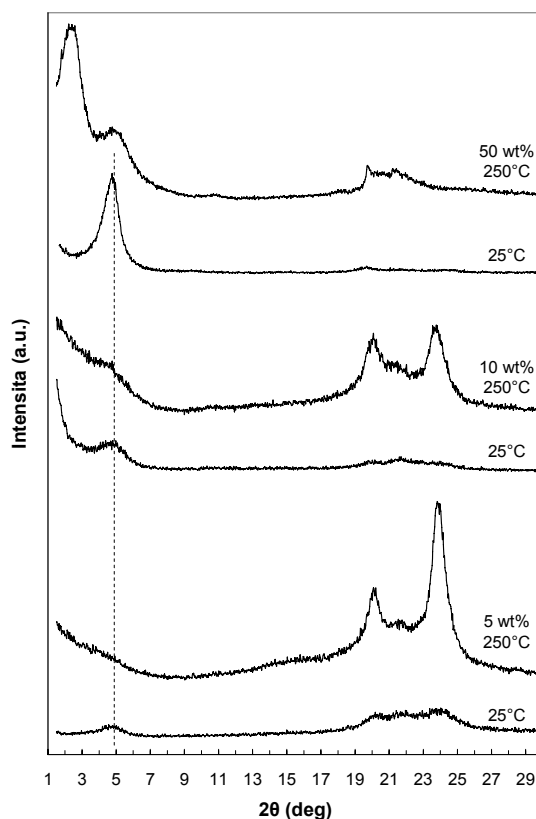


Figura 3.32: Spettri XRD dei compositi Nylon-6/Cloisite 30B, col 5, 10 e 50% di argilla, preparati da soluzione in FA e trattati termicamente alle temperature indicate.

La linea tratteggiata indica la posizione angolare del riflesso basale della Cloisite 30B.

Analogamente a quanto trovato da Liu e coll. [70] per la miscelazione di una soluzione di Nylon-6 con all'argilla modificata con ODA, la stessa operazione, eseguita con Cloisite 30B, non porta all'ottenimento di un nanocomposito intercalato. Infatti, indipendentemente dalla quantità di argilla impiegata (5, 10 o 50%, rispetto al Nylon-6) il prodotto ottenuto per precipitazione ed essiccamento a temperatura ambiente mostra, negli spettri XRD la presenza di tattoidi di argilla non intercalati. Come atteso, la fusione statica di tali prodotti porta alla completa scomparsa del riflesso tipico dell'argilla, confermando così che l'intercalazione si manifesta in modo molto veloce ed interessa tutti gli agglomerati di pacchetti di silicato, perfino per il composito contenente il 50% di Cloisite 30B. Inoltre, dal confronto degli spettri dei campioni col 10% di argilla riportati nelle Figure 3.31 e 3.32, è possibile concludere che, come era stato ipotizzato, la preparazione da soluzione effettuata ha permesso di ottenere una miscela polimero/argilla con particelle di silicato sufficientemente

piccole da subire, a seguito di intercalazione, una distruzione praticamente completa dell'ordine strutturale.

Nella Figura 3.33 è mostrato uno schema che illustra i processi di intercalazione che avvengono, a seguito di ricottura a temperatura superiore al punto di fusione del polimero, nelle miscele Nylon-6/Cloisite 30B contenenti l'argilla sotto forma di grossi agglomerati (sopra), oppure suddivisa in tattoidi singoli o agglomerati molto più piccoli (sotto). Nel primo caso, il processo decorre con intercalazione completa delle catene polimeriche, anche all'interno degli agglomerati e con limitata esfoliazione delle lamelle di silicato più esterne; nel secondo, porta a completa perdita della regolarità strutturale, con formazione di una morfologia prevalentemente esfoliata.

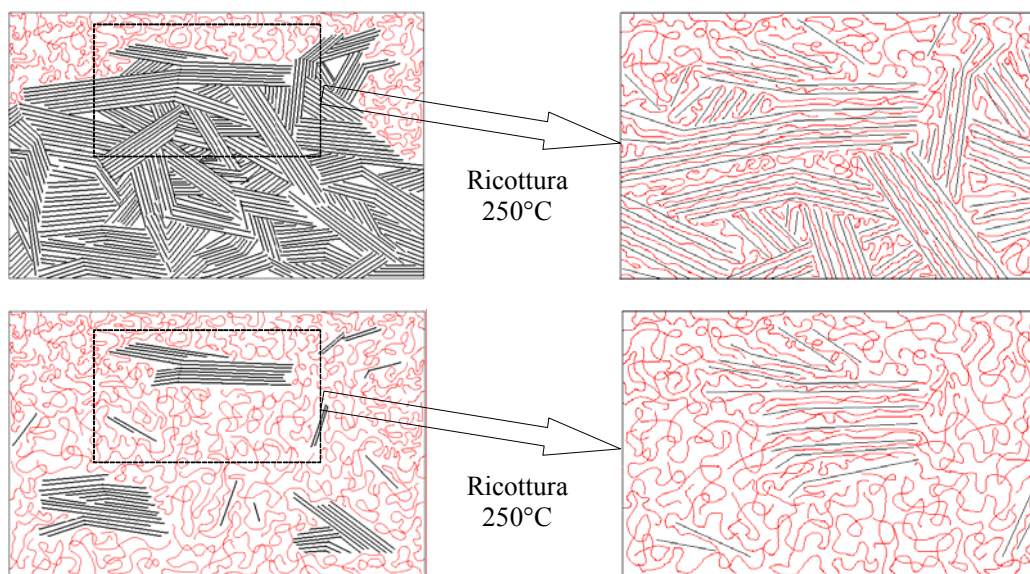


Figura 3.33: Schemi dei processi di intercalazione che si manifestano per ricottura a 250°C in miscele Nylon-6/Cloisite 30B a seconda delle dimensioni iniziali delle particelle di argilla.

Nella preparazione delle miscele Nylon-6/Cloisite 30B da soluzione in FA si era osservato, sempre in accordo con Liu e coll. [70], che in assenza di agitazione le soluzioni tendevano piuttosto velocemente a subire separazione di fase, con formazione di un sedimento bianco di polvere di argilla ed una soluzione sovrastante di Nylon. sempre più limpida. Sciogliendo invece in FA un nanocomposito col 5 o 10% di Cloisite 30B preparato per miscelazione nel fuso, si otteneva una soluzione più o meno torbida, a seconda del contenuto di argilla, ma perfettamente stabile. Ciò indica che la miscelazione nel fuso, a differenza della miscelazione effettuata a freddo in soluzione di FA, provoca interazioni di tipo polare tra le catene di poliammide e la superficie delle lamelle di silicato (formazione di legami idrogeno) che non sembrano essere rimosse all'atto della dissoluzione in FA. Allo scopo di verificare ciò, la soluzione del nanocomposito col 10% di Cloisite 30B è stata versata in acqua sotto forte agitazione ed il precipitato fibroso ottenuto è stato accuratamente lavato

con acqua e con metanolo ed essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente, per essere quindi compresso, sempre a 25°C, e sottoposto ad esame XRD. La Figura 3.34 dimostra che lo spettro del prodotto così ottenuto è completamente diverso da quello, mostrato in Figura 3.33, del campione con la stessa composizione preparato con analoga tecnica di precipitazione, ma partendo dalla soluzione di una miscela di polimero ed argilla anziché dal nanocomposito preformato. Lo spettro è invece perfettamente simile a quello del nanocomposito, di ugual composizione, preparato per miscelazione in Brabender e temprato dal fuso, riportato in Figura 3.29. In effetti, la dissoluzione e successiva precipitazione comporta, dal punto di vista dei processi di cristallizzazione, effetti in tutto simili a quelli di una tempra. Il nanocomposito ha dunque conservato la morfologia esfoliata e la dissoluzione in FA non ha provocato la rottura dei legami idrogeno formati tra catene poliammidiche e lamelle di silicato all'atto della miscelazione in Brabender.

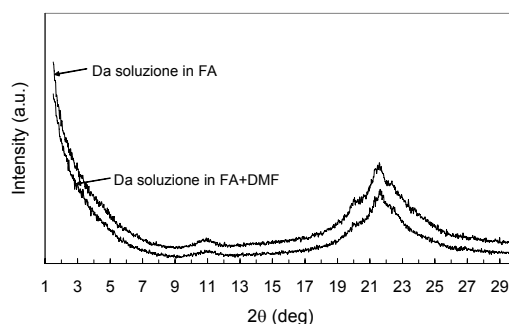


Figura 3.34: Spettri XRD del nanocomposito Nylon-6/Cloisite 30B col 10% di argilla, preparato in Brabender, disciolto in FA (o in FA+DMF) e precipitato in acqua.

Questo risultato conferma pienamente le analoghe conclusioni tratte da Fong e coll. [71] per i nanocompositi Nylon-6/Cloisite 30B preparati per miscelazione nel fuso e disciolti in HFIP. Contrasta invece con quelli precedentemente ottenuti nel nostro Dipartimento per i nanocompositi HDPE-g-MA/Cloisite 20A, per i quali la dissoluzione in un solvente (toluene) e la successiva precipitazione in metanolo causavano una deintercalazione spinta con riformazione di tattoidi aventi la stessa spaziatura dell'argilla di partenza. Evidentemente, le interazioni che si manifestano tra le catene di HDPE-g-MA e la Cloisite 20A sono nettamente più deboli di quelle tra Nylon-6 e Cloisite 30B.

Come precedentemente ricordato, un effetto di deintercalazione simile a quello trovato per i compositi a base di HDPE-g-MA era stato osservato anche da Fong e coll. [71] per i compositi Nylon-6/Cloisite 30B, allorché questi venivano disciolti, anziché in HFIP puro, in HFIP addizionato di modeste quantità di dimetilformammide (DMF), ed era stato spiegato con il forte carattere di accettore di legami idrogeno della DMF che sarebbe capace di causare il desorbimento delle catene di Nylon dalla superficie dell'argilla. Nel caso nostro, come mostrato nella Figura 3.34, neppure

l'aggiunta di DMF alla soluzione in FA del nanocomposito porta a variazioni del suo spettro XRD. L'unica possibile spiegazione della discordanza tra il nostro risultato e quello ottenuto da Fong sembra da riferirsi alla diversa natura del solvente (FA e HFIP) adoperato nei due casi.

Studi sulle interazioni tra la Cloisite 30B e solventi di diverso tipo sono in corso nei nostri laboratori e verranno proseguiti nei futuri sviluppi della presente ricerca.

L'analisi microscopica di alcuni dei nanocompositi preparati con le diverse procedure adottate in questo lavoro ha sostanzialmente confermato i risultati salienti dello studio diffrattometrico.

Dato che il Dipartimento non dispone di un microscopio elettronico in trasmissione (TEM) equipaggiato per lo studio dei materiali polimerici, e in considerazione del fatto che le informazioni utili che potevano essere acquisite con questa tecnica, relative alla morfologia dei nanocompositi Nylon-6/Cloisite 30B preparati per miscelazione nel fuso con un tenore di argilla fino al 5% in massa, sono già state fornite più volte nella letteratura scientifica, dimostrando che questi materiali hanno una morfologia prevalentemente esfoliata, l'analisi microscopica effettuata nel presente lavoro è stata eseguita attraverso la microscopia elettronica in scansione (SEM) e la microscopia ottica in luce polarizzata (POM). D'altra parte, anche in precedenti lavori [73,74], relativi all'effetto delle tecniche di preparazione sulla struttura e la morfologia dei nanocompositi, era stato dimostrato che le analisi SEM e POM potevano fornire informazioni più utili di quelle ottenibili mediante TEM in quanto le differenze di morfologia da studiare erano meglio evidenziate su scala micrometrica. In effetti, solo per i materiali prodotti per miscelazione nel fuso può aversi una sufficiente omogeneità di composizione su scala micrometrica, e possono quindi risultare affidabili e significative le osservazioni fatte su scala nanometrica.

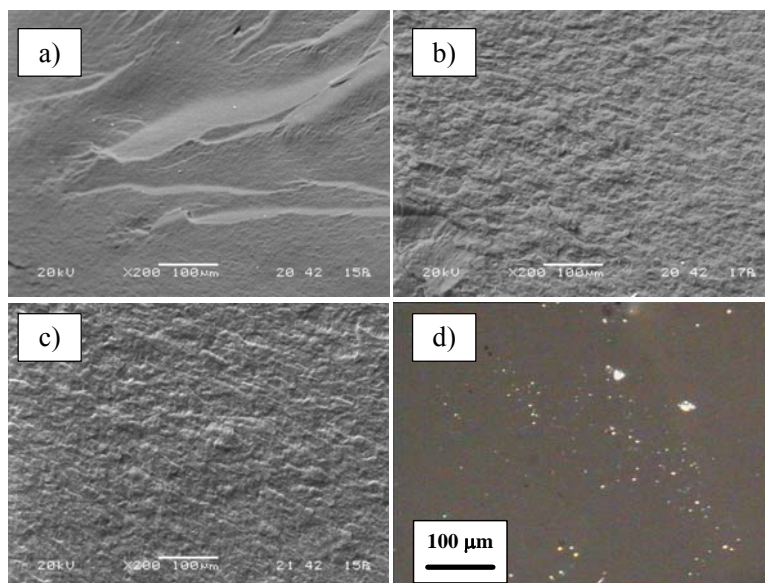


Figura 3.35: Micrografie SEM dei compositi Nylon-6/Cloisite 30B col 5% di argilla, preparati: in Brabender (a); da soluzione in FA (b); per fusione statica di una miscela di polveri (c). (d) Micrografia POM di un film dello stesso composito della foto (c).

Nella Figura 3.35 sono mostrate le micrografie SEM dei tre compositi contenenti il 5% in massa di Cloisite 30B, preparati con le tre tecniche: miscelazione nel fuso (3.35a), da soluzione in FA, seguita da precipitazione in acqua, essiccamento a T. ambiente e stampaggio a 250°C (b); stampaggio a 250°C di una miscela meccanica delle polveri dei due componenti (c). Le scansioni sono state eseguite sotto vuoto ridotto, su campioni fratturati in azoto liquido e non metallizzati, allo scopo di aumentare il contrasto tra la matrice polimerica (più scura) e le eventuali particelle di dimensioni micrometriche dell'argilla (più chiare). La Figura 3.35d mostra la micrografia POM di un film fuso dello stesso composito di cui alla Figura 3.35c. La micrografia POM è stata registrata mediante telecamera JVC montata su microscopio Leitz, in luce polarizzata, su un film di materiale, dello spessore di circa 100 μm , fuso a 250°C tra due vetrini.

La micrografia SEM del campione preparato in Brabender mostra la tipica frattura fragile dei materiali con alto grado di omogeneità. Non ci sono segni della presenza di particelle micrometriche di argilla. La micrografia è dunque in accordo con una morfologia altamente esfoliata di questo materiale. Anche le altre due micrografie SEM, pur mostrando una superficie di frattura nettamente più scabra, ciò che suggerisce una minore omogeneità per questi materiali, non contengono evidenti segni della presenza di particelle di argilla di dimensioni micrometriche. Le micrografie POM dei due campioni preparati per miscelazione nel fuso e da soluzione in FA (non inserite nella Figura 3.35) apparivano quasi completamente nere, come atteso per materiali nei quali le particelle di argilla hanno dimensioni inferiori alla lunghezza d'onda della luce. Il campione prodotto per fusione statica della miscela di polveri, la cui micrografia è mostrata in Figura 3.35d, mostra chiaramente una certa quantità di particelle birifrangenti costituite da tattoidi di argilla con dimensioni di pochi μm . Dal confronto delle due micrografie 3.35c e 3.35d, relative allo stesso materiale, è possibile dedurre che l'analisi POM ha una maggiore sensibilità nell'evidenziare la presenza di particelle micrometriche di argilla. Ciò è dovuto al fatto che le micrografie POM sono registrate in trasparenza e individuano tutte le particelle birifrangenti presenti in uno spessore (circa 100 μm) molto maggiore di quello (di pochi nm) interessato dalla scansione elettronica.

Le micrografie SEM registrate per i compositi Nylon-6/Cloisite 30B contenenti il 10% di argilla sono mostrate nella Figura 3.36; la Figura 3.37 riporta le micrografie POM degli stessi materiali.

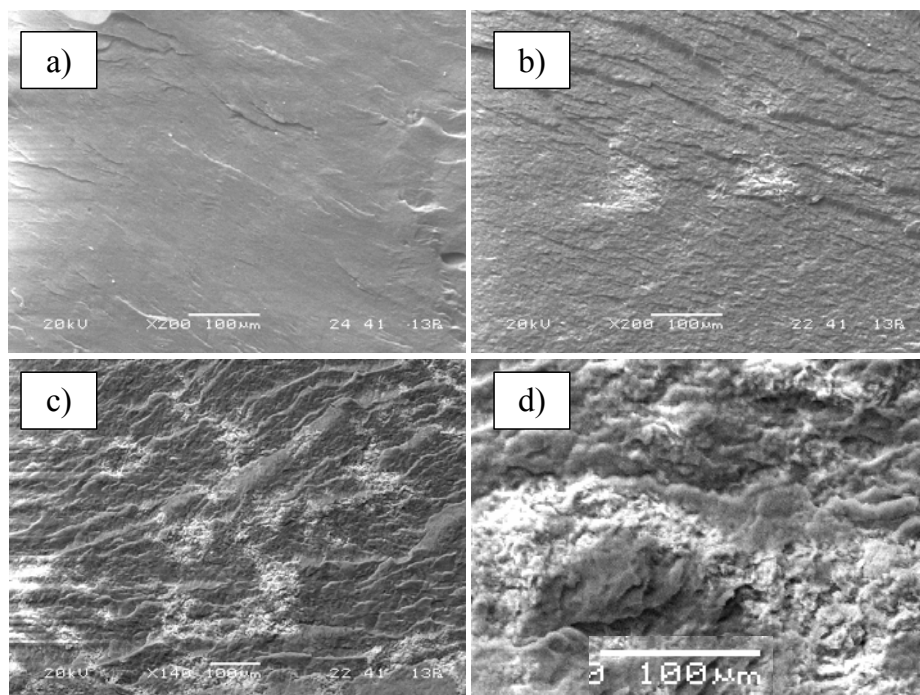


Figura 3.36: Micrografie SEM dei compositi Nylon-6/Cloisite 30B col 10% di 30B, preparati: in Brabender (a); da soluzione in FA (b); per fusione statica di una miscela di polveri (c), (d).

La micrografia SEM del nanocomposito prodotto per miscelazione nel fuso, mostrata nella Figura 3.36 (a), conferma quanto suggerito dallo spettro XRD dello stesso materiale circa l'elevato grado di esfoliazione dell'argilla, anche quando il suo contenuto sia aumentato al 10% in massa. Anche per questo composito, infatti, la micrografia dimostra una frattura fragile tipica di un materiale molto omogeneo e praticamente privo di inclusioni di dimensioni micrometriche. Come già ricordato, l'analisi POM evidenzia le particelle di dimensioni micrometriche presenti in tutto lo spessore del film (circa 100 μm), mentre l'analisi SEM si riferisce ad uno strato superficiale nettamente più sottile. Per questo motivo, la micrografia POM del nanocomposito, mostrata nella Figura 3.37 (a), mostra un limitato numero di particelle birifrangenti con dimensioni di qualche micron che non sono invece rilevabili nella corrispondente micrografia SEM. Ambedue le analisi microscopiche impiegate concordano quindi nel confermare che il nanocomposito preparato da Nylon-6 col 10% in massa di Cloisite 30B per miscelazione nel fuso è caratterizzato da un elevato grado di esfoliazione.

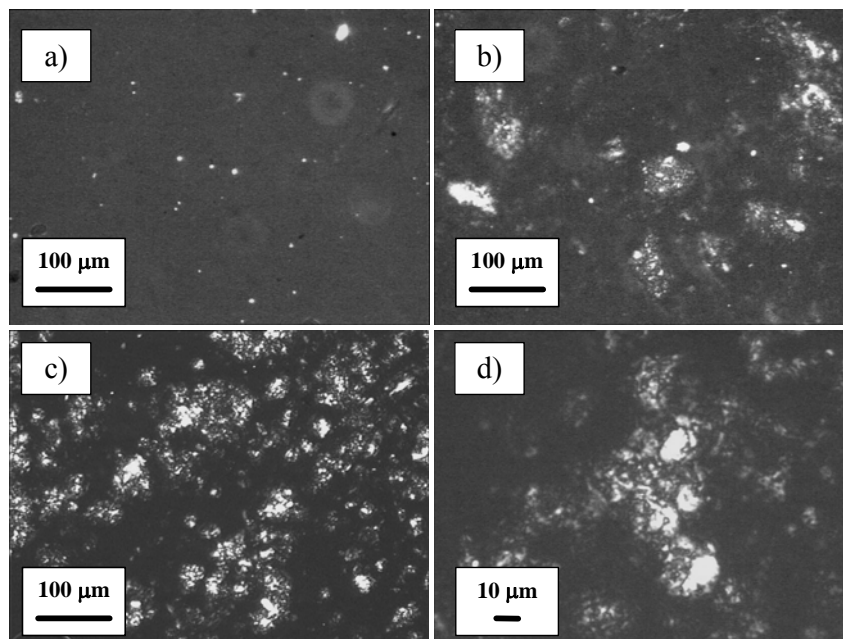


Figura 3.37: Micrografie POM dei compositi Nylon-6/Cloisite 30B col 10% di 30B, preparati: in Brabender (a); da soluzione in FA (b); per fusione statica di una miscela di polveri (c), (d).

I compositi Nylon-6/Cloisite 30B contenenti il 10% di argilla, preparati da soluzione o per fusione statica di una miscela di polveri, mostrano, quando esaminati con ambedue le tecniche microscopiche, la presenza di agglomerati di particelle di argilla con dimensioni di alcune decine di micron. Tale presenza, nettamente più evidente per il campione prodotto per semplice fusione di una miscela di polveri, dimostra che la dispersione delle particelle elementari di argilla nella matrice polimerica è avvenuta solo in parte. L'analisi XRD di questi stessi materiali (Figure 3.31 e 3.32) aveva chiaramente dimostrato la scomparsa quasi completa del riflesso basale tipico della Cloisite 30B, un forte aumento dell'intensità diffratta a bassi angoli e la comparsa, per il campione prodotto per fusione statica della miscela di polveri, di un intenso riflesso a $2\theta \approx 2,5^\circ$ dovuto ad intercalazione. Quest'ultimo riflesso non era invece chiaramente evidenziato nello spettro del composito preparato da soluzione. Dalle informazioni complementari delle analisi diffrattometriche e microscopiche è dunque possibile trarre la conclusione che l'intercalazione di catene di Nylon-6 nelle gallerie della Cloisite 30B avviene molto velocemente, quando le particelle di argilla sono poste in contatto col polimero fuso, e porta ad una graduale perdita di ordine strutturale dei pacchetti di lamelle di silicato, tanto più veloce quanto più piccole sono le dimensioni iniziali degli agglomerati di tattoidi dell'argilla (cf. Schema di Figura 3.33).

4 Conclusioni

Come precedentemente illustrato, i copolimeri etilene-vinilacetato e il Nylon 6 sono stati utilizzati in numerosi studi negli ultimi anni, con lo scopo di ottenere nanocompositi con caratteristiche tali da avere un' applicazione in campo industriale.

Per questo tale tesi si proponeva quattro obiettivi principali:

- Modifica, con tensioattivi di diversa struttura chimica, di argille sodiche caratterizzate da valori diversi della capacità di scambio di cationi,
- Modifica di argille sodiche con miscele di tensioattivi diversi per struttura chimica,
- Indagine sull'effetto della procedura di preparazione dei nanocompositi sulle loro caratteristiche morfologiche e strutturali,
- Indagine sul comportamento della Cloisite 30B, e di altre argille modificate con tensioattivi di struttura simile a quello usato commercialmente per la produzione della Cloisite 30B, nei confronti della decomposizione termica e termo-ossidativa.

Per quanto riguarda il primo punto si può dire che utilizzando argille con valori di CEC più alti rispetto alla Cloisite sodica, si ottengono argille modificate con una spaziatura interlamellare più elevata, in grado di favorire teoricamente una miglior intercalazione e esfoliazione delle catene del polimero. A tale proposito è di interessante sviluppo l'utilizzo della Dellite LVF nella miscelazione con polimeri etilenici.

Le argille Cloisite sodica e Dellite LVF hanno mostrato valori di quantità di organico e di spaziatura interlamellare molto simili a quelli calcolati teoricamente, il che ci conferma un CEC reale molto simile a quello dichiarato.

Misterioso rimane il valore del CEC della Dellite HPS trovato dall'analisi ICP e confermato dalle prove termogravimetriche che dovrà essere oggetto in successivi studi.

Interessante sono stati i risultati sulle argille modificate con più tensioattivi visto che la sostituzione di ioni ammonio derivati da un tensioattivo, con quelli derivati da un altro di struttura chimica differente, è sufficiente a cambiare totalmente il comportamento delle argille con struttura simile a quella della Cloisite 30B. Queste argille infatti mostrano un comportamento simile alla Cloisite 20A in Brabender e in miscela di polveri e quindi il loro impiego dovrà essere oggetto di studi futuri.

L'effetto della procedura di preparazione come dimostrato dalle esperienze in laboratorio e in letteratura è un fattore determinante nella morfologia dei nanocompositi.

I risultati sui diversi fattori sono:

1) nelle mescole preparate per miscelazione nel fuso, l'estrazione della quantità di tensioattivo in eccesso porta a un rallentamento o alla scomparsa in alcuni casi della degradazione della Cloisite

30B miscelata con EVA14, mentre ha un effetto marginale nel caso delle mescole contenenti EVA28,

2) la temperatura bassa per le mescole preparate per miscelazione nel fuso, porta ad un più alto grado di dispersione dell'argilla nella matrice polimerica di EVA14 e EVA28,

3) le mescole ottenute per miscela di polveri contenenti Cloisite 30B o argille modificate con Ethoquad non risultano intercalate nelle matrici polimeriche dell'EVA14 e 28.

4) le argille modificate con Ethoquad O/12 e trattate in miscela di polveri con gli EVA, si comportano come la Cloisite 30B e non subiscono variazioni di struttura per trattamento termico, mentre quelle modificate con Arquad HC o con miscele 50/50 di Ethoquad O12 ed Arquad HC, in miscela di polveri, subiscono intercalazione completa nella matrice polimerica, con formazione di pacchetti con una buona distanza interlamellare (comportamento simile alla Cloisite 20A)

I risultati ottenuti ci permettono di dire, che gli sforzi di taglio, la temperatura, la modifica con più tensioattivi, riescono ad aumentare l'affinità dei pacchetti di lamelle nella matrice polimerica.

Importanti sono i risultati ottenuti dalle mescole Nylon-6 e Cloisite 30B, infatti le conclusioni finali sono :

1) tali mescole hanno presentato nelle prove effettuate in laboratorio, una diminuzione della cristallinità della matrice polimerica all'aumentare della quantità di argilla,

2) le mescole prodotte per miscelazione nel fuso, stampate a 250°C e raffreddate lentamente in aria, hanno presentato una morfologia prevalentemente esfoliata, con la presenza di intercalazione disordinata nella mescola al 20% in peso di argilla. Nei campioni preparati con le stesse modalità, ma temprati in acqua i risultati sono i medesimi per quanto riguarda l'esfoliazione, ma si osserva in essi una spiccata prevalenza della forma cristallina γ del Nylon-6.

3) le mescole preparate per fusione statica delle polveri ha portato ad un nanocomposito la cui morfologia può, quantomeno, definirsi intercalata-disordinata nel caso della mescola con il 5% in peso di argilla. Per i compositi con contenuto di argilla maggiore, la distruzione dell'ordine strutturale delle lamelle di silicato non si verifica più. Quindi si può dire che per i compositi Nylon-6/Cloisite 30B, la morfologia termodinamicamente stabile è quella esfoliata, grazie alla elevata compatibilità tra polimero ed argilla. Tuttavia, se la concentrazione locale delle lamelle è elevata e la loro distanza media scende al di sotto di un certo limite, una porzione sempre maggiore di esse tende ad organizzarsi in una struttura intercalata. Tale situazione, per i compositi preparati per miscelazione nel fuso, si osserva quando la concentrazione di Cloisite 30B è maggiore del 10% in massa. Invece i compositi preparati per fusione statica di miscele di polveri, per i quali l'omogeneità di composizione su scala micrometrica non è garantita, il limite di concentrazione

delle lamelle di silicato può essere superato, localmente, già per contenuti globali di Cloisite 30B molto minori.

Per quanto riguarda le prove in soluzione i risultati indicano che indipendentemente dalla quantità di argilla usata le mescole non presentano morfologia intercalata, e questo conferma le teorie esposte in letteratura.

Le prove di dissoluzione del nanocomposito in FA già preparato, mostrano che riprecipitando tale nanocomposito si mantiene la sua struttura originaria.

Quindi la miscelazione nel fuso, a differenza della miscelazione effettuata a freddo in soluzione di FA, provoca interazioni di tipo polare tra le catene di poliammide e la superficie delle lamelle, che non sembrano essere rimosse neanche dopo l'atto della dissoluzione in FA e nel nostro caso neanche dopo l'aggiunta di quantità di DMF.

Bibliografia

1. E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, "Polymer-silicate nanocomposites: Model systems for confined polymers and polymer brushes" *Adv. Polym. Sci.*, **138**, 107-147 (1999).
2. S. J. Ahmadi, Y. D. Huang, W. Li, "Synthetic routes, properties and future applications of polymer-layered silicate nanocomposites" *J. Mat. Sci.*, **39**, 1919-1925 (2004).
3. H.G. Jeon, H.-T. Jung, S.W. Lee, S.D. Hudson, "Morphology of polymer/silicate nanocomposites" *Polym. Bull.*, **41**, 107-113 (1998).
4. M. Mainil, M. Alexandre, F. Monteverde, P. Dubois, "Polyethylene Organo-Clay Nanocomposites: The Role of the Interface Chemistry on the Extent of Clay Intercalation/Exfoliation" *J.Nanosci. Nanotech.*, **6**, 337-344 (2006).
5. L. Qiu, W. Chen, B. Qu, "Morphology and thermal stabilization mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE/LDH nanocomposites" *Polymer*, **47**, 922-930 (2006).
6. J. S. Bergman, H. Chen, E. P. Giannelis, M. G. Thomas, G. W. Coates, "Synthesis and characterization of polyolefin-silicate nanocomposites: a catalyst intercalation and *in situ* polymerization approach" *Chem. Commun.*, **21**, 2179-2180 (1999).
7. J. Heinemann, P. Reichert, R. Thomann, R. Mülhaupt, "Polyolefin nanocomposites formed by melt compounding and transition metal catalyzed ethene homo- and copolymerization in the presence of layered silicates" *Macromol. Rapid. Commun.*, **20**, 423-430 (1999).
8. Y. H. Jin, H. J. Park, S. S. Im, S. Y. Kwak, S. Kwak, "Polyethylene/Clay Nanocomposite by In-Situ Exfoliation of Montmorillonite During Ziegler-Natta Polymerization of Ethylene" *Macromol. Rapid. Commun.*, **23**, 135-140 (2002).
9. M. Alexandre, P. Dubois, T. Sun, J. M. Garces, R. Jerome, "Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties" *Polymer*, **43**, 2123-2132 (2002).
10. S. W. Kuo, W. J. Huang, S. B. Huang, H. C. Kao, F. C. Chang, "Syntheses and characterizations of in situ blended metallocene polyethylene/clay nanocomposites" *Polymer*, **44**, 7709-7719 (2003).
11. J.-T. Xu, Q. Wang, Z.-Q. Fan, "Non-isothermal crystallization kinetics of exfoliated and intercalated polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by in situ polymerization" *Eur. Polym. J.*, **41**, 3011-3017 (2005),
12. S. Wang, Y. Hu, Q. Zhongkai, Z. Wang, Z. Chen, W. Fan, "Preparation and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from Na⁺ montmorillonite" *Mater. Lett.*, **57**, 2675-2678 (2003).

13. M. Alexandre, G. Beyer, C. Henrist, R. Cloots, A. Rulmont, R. Jérôme, Ph. Dubois, "One-pot preparation of polymer/clay nanocomposites starting from Na⁺ monmorillonite. 1. Melt intercalation of ethylene-vinyl acetate copolymer" *Chem. Mater.*, **13**, 3830-3832 (2001).
14. J. Zhang, C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.*, "Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites" **80**, 163-169 (2003).
15. X. Zheng, C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.*, "Nanocomposites based on poly (ε-caprolactone)(PCL)/clay hybrid: polystyrene, high impact polystyrene, ABS, polypropylene and polyethylene" **82**, 441-450 (2003).
16. S. Su, D. D. Jiang, C. A. Wilkie "Poly(methyl methacrylate), polypropylene and polyethylene nanocomposite formation by melt blending using novel polymerically-modified clays", *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 321-331 (2004).
17. S. Su, D. D. Jiang, C. A. Wilkie, "Novel polymerically-modified clays permit the preparation of intercalated and exfoliated nanocomposites of styrene and its copolymers by melt blending" *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 333-346 (2004).
18. S. Su, D. D. Jiang, C. A. Wilkie, "Poly(methyl methacrylate), polypropylene and polyethylene nanocomposite formation by melt blending using novel polymerically-modified clays", *Polym. Degrad. Stab.*, **84**, 269-277 (2004).
19. S. Su, D. D. Jiang, C. A. Wilkie, "Polybutadiene-modified clay and its nanocomposites" *Polym. Degrad. Stab.*, **84**, 279-288 (2004).
20. S. Su, C. A. Wilkie, "The thermal degradation of nanocomposites that contain an oligomeric ammonium cation on the clay" *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 347-362 (2004).
21. C. Zhao, M. Feng, F. Gong, H. Qin, M. Yang, "Preparation and Characterization of Polyethylene-Clay Nanocomposites by Using Chlorosilane-Modified Clay" *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 676-680 (2004).
22. C. Zhao, H. Qin, F. Gong, M. Feng, S. Zhang, M. Yang, "Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites" *Polym. Degrad. Stab.*, **87**, 183-189 (2005).
23. D. Chaiko, A.A. Leyva, "Thermal Transitions and Barrier Properties of Olefinic Nanocomposites" *Chem. Mater.*, **17**, 13-19 (2005)
24. S. Peeterbroeck, M. Alexandre, Ph. Dubois, "Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites: Effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties" *Polym. Degrad. Stab.*, **90**, 288-294 (2005).
25. M. Zanetti, G. Camino, "Combustion behaviour of EVA/fluorohectorite nanocomposites" *Polym. Degrad. Stab.*, **74**, 413-417 (2001)

26. M. Zanetti, G. Camino, "Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites" , *Polym.*, **42**, 4501-4507 (2001).
27. A. Riva, M. Zanetti, G. Camino, "Thermal degradation and rheological behaviour of EVA/montmorillonite nanocomposites" *Polym. Deg. Stab.*, **77**, 299-304 (2002).
28. M. Zanetti, G. Camino, T. Kashiwagi, "Cone calorimeter combustion and gasification studies of polymer layered silicate nanocomposites" *Chem. Mater.*, **14**, 881-887 (2002).
29. R. Prasad, R. Gupta, S.N. Bhattacharya, "Morphology of EVA Based Nanocomposites under Shear and Extensional Flow" *Polym. Eng. Sci.*, **44**(7), 1220-1230 (2004).
30. R. Prasad, R. Gupta, S.N. Bhattacharya, D.S. Chaudhary, "Morphological influence on mechanical characterization of ethylene-vinyl acetate copolymer-clay nanocomposites" *Polym. Eng. Sci.*, **889**-897 (2005).
31. R. Prasad, R. Gupta, S.N. Bhattacharya, D.S. Chaudhary, "Clay intercalation and influence of crystallinity of EVA-based clay nanocomposites" *Therm. Acta*, **433**, 187-195 (2005)
32. S. Duquesne, C. Jama, "Elaboration of EVA-nanoclay systems-characterization, thermal behaviour and fire performance" *Comp. Sci. Tec.*, **63**, 1141-1148 (2003).
33. M.C. Costache, D.D. Jiang, C.A. Wilkie, "Thermal degradation of ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposites" *Polym.*, **46**, 6947-6958 (2005).
34. J.W. Huang, C.C. Kang, T.H. Chen, "Isothermal crystallization of poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate)/clay nanocomposites" *J. Appl. Polymer Sci.*, **97**, 1051-1064 (2005).
35. K. H. Wang, M. H. Choi, C. M. Koo, Y. S. Choi, I. J. Chung, "Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites" *Polymer*, **42**, 9819-9826 (2001).
36. S. Hotta, D. R. Paul, "Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays" *Polymer*, **45**, 7639-7654 (2004).
37. H. Zhai, W. Xu, H. Guo, Z. Zhou, S. Shen, Q. Song, "Preparation and characterization of PE and PE-g-MAH/montmorillonite nanocomposites" *Eur. Polymer J.*, **40**, 2539-2545 (2004).
38. N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi, M. Kato, A. Tsukigase, A. Usuki, "Polyolefin-clay hybrids based on modified polyolefins and organophilic clay" *Macromol. Mater. Eng.*, **280/281**, 76-79 (2000).
39. C.M. Koo, H.T. Ham, S.O. Kim, K.H. Wang, I.J. Chung, D.-C. Kim, W.-C. Zin, "Morphology evolution and anisotropic phase formation of the maleated polyethylene-layered silicate nanocomposites" *Macromolecules*, **35**, 5116-5122 (2002).
40. K.H. Wang, I.J. Chung, M.C. Jang, J.K. Keum, H.H. Song, "Deformation behavior of polyethylene/silicate nanocomposites as studied by real-time wide angle X-ray scattering" *Macromolecules*, **35**, 5529-5535 (2002).

41. T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, J.S. Parent, "Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites" *Polymer*, **43**, 5483-5491 (2002).
42. M. Kato, H. Okamoto, N. Hasegawa, A. Tsukigase, A. Usuki, "Preparation and properties of polyethylene-clay hybrids" *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 1312-1316 (2003).
43. J.A. Lee, M. Kontopoulou, J.S. Parent, "Time and shear dependent rheology of maleated polyethylene and its nanocomposites" *Polymer*, **45**, 6595-6600 (2004).
44. G. Liang, J. Xu, S. Bao, W. Xu, "Polyethylene/Maleic Anhydride Grafted Polyethylene/Organic-Montmorillonite Nanocomposites" I. Preparation, Microstructure, and Mechanical Properties" *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 3974-3980 (2004).
45. M. Kato, H. Okamoto, N. Hasegawa, A. Tsukigase, A. Usuki, "Preparation and properties of polyethylene-clay hybrids." *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 1312-1316 (2003).
46. A. Bafna, G. Beaucage, F. Mirabella, S. Mehta, "3D Hierarchical orientation in polymer-clay nanocomposite films" *Polymer*, **44**, 1103-1115 (2003).
47. C.M.L. Preston, G. Amarasinghe, J.L. Hopewell, R.A. Shanks, Z. Mathys, "Evaluation of polar ethylene copolymers as fire retardant nanocomposites matrices" *Polym. Degr. Stab.*, **84**, 533-544 (2004).
48. J. Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska, N. Krasnikova, "Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites" *Eur. Polym. J.*, **41**, 1115-1122 (2005).
49. R.K. Shah, D.L. Hunter, D.R. Paul, "Nanocomposites from poly(ethylene-co-methacrylic acid) ionomers: effect of surfactant structure on morphology and properties" *Polymer*, **46**, 2646-2662 (2005).
50. Y. Xu, Z. Fang, L. Tong, "On Promoting Intercalation and Exfoliation of Bentonite in High-Density Polyethylene by Grafting A. Acid" *J. Appl. Polymer Sci.*, **96**, 2429-2434 (2005).
51. K. Chrissopoulou, I. Altintzi, S.H. Anastasiadis, E.P. Giannelis, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, N. Theophilou, "Controlling the miscibility of polyethylene/layered silicate nanocomposites by altering the polymer/surface interactions" *Polymer*, **46**, 12440-12451 (2005).
52. M. Gelfer, H.H. Song, L. Liu, C. A. Orta, L. Yang, M. Si, B.S. Hsiao, B. Chu, M. Rafailovich, A.H. Tsou, "Manipulating the Microstructure and Rheology in Polymer-Organoclay Composites" *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1841-1851 (2002).

53. E. Pollet, C. Delcourt, M. Alexandre, Ph. Dubois, "Organic-inorganic nanohybrids obtained by sequential copolymerization of ϵ -caprolactone and L,L-lactide from activated clay surface", *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 2235-2244 (2004)
54. M. A. Osman, Mi. Ploetze and U. W. Suter "Surface treatment of clay minerals thermal stability, basal plane spacing and surface coverage" *J. Material. Chemistry* **13** 2359-2366 (2003).
55. G. Edwards, P. Halley, G. Kerven, D. Martin, "Thermal stability analysis of organo-silicates, using solid phase microextraction techniques" *Thermochimica Acta*, **429**, 13-18 (2005),
56. O. Monticelli, Z. Musina, A. Frache, F. Bellucci, G. Camino, S. Russo, "Influence of compatibilizer degradation on formation and properties of PA6/organoclay nanocomposites" *Polym. Degr. Stab.*, **92**, 370-378 (2007)
57. L. Cui, X. Ma, D.R. Paul, "Morphology and properties of nanocomposites formed from ethylene-vinyl acetate copolymers and organoclays" *Polymer*, **48**, 6325-6339 (2007)
58. R.K. Shah, D.R. Paul, "Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites" *Polymer*, **47**, 4075-4084 (2006)
59. P. Magagnini, S. Filippi, C. Marazzato, F.P. La Mantia, L.I. Minkova, "Morphology of nanocomposites from ethylene-acrylic acid copolymers" *e-Polymers*, n° 86 (2005)
60. S. Filippi, C. Marazzato, P. Magagnini, L. Minkova, N. Tzankova Dintcheva, F.P. La Mantia, "Organoclay nanocomposites from ethylene-acrylic acid copolymers" *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 1208-1225 (2006)
61. R.K. Shah, D.L. Hunter, D.R. Paul, "Nanocomposites from poly(ethylene-co-methacrylic acid) ionomers: effect of surfactant structure on morphology and properties" *Polymer*, **46**, 2646-2662 (2005)
62. F. Baldanzi, Tesi, Università di Pisa (2007) "Preparazione e caratterizzazione di nanocompositi a matrice termoplastica con elevata concentrazione di argilla"
63. S. Filippi, E. Mameli, C. Marazzato, P. Magagnini, "Comparison of solution-blending and melt-intercalation for the preparation of poly(ethylene-co-acrylic acid)/organoclay nanocomposites" *Eur. Polymer J.*, **43**, 1645-1659 (2007)
64. S. Filippi, C. Marazzato, P. Magagnini, A. Famulari, P. Arosio, S.V. Meille, "Structure and morphology of HDPE-g-MA/organoclay nanocomposites: Effects of the preparation procedures" *Eur. Polymer J.*, **44**, 987-1002 (2008)
65. J.W. Cho, D. R. Paul, *Polymer*, **42** "Nylon 6 nanocomposites by melt compounding", 1083-1094 (2001)

66. S.W. Kim, W.H. Jo, M.S. Lee, M.B. Ko, J.Y. Jho, "Effects of shear on melt exfoliation of clay in preparation of nylon 6/organoclay nanocomposites" *Polym. J.*, **34**, 103-111 (2002)
67. D. Homminga, B. Goderis, S. Hoffman, H. Reynaers, G. Groeninckx, "Influence of shear flow on the preparation of polymer layered silicate nanocomposites" *Polymer*, **46**, 9941-9954 (2005)
68. H.R. Dennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D.R. Paul, "Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites" *Polymer*, **42**, 9513-9522 (2001)
69. D.R. Paul, L.M. Robeson, "Polymer nanotechnology: Nanocomposites" *Polymer*, **49**, 3187-3204 (2008)
70. L. Liu, Z. Qi, X. Zhu, "Studies on nylon-6 nanocomposites by melt-intercalation process" *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1133-1138 (1999)
71. H. Fong, W. Liu, C.-S. Wang, R.A. Vaia, "Generation of electrospun fibers of nylon 6 and nylon 6-montmorillonite nanocomposite" *Polymer*, **43**, 775-780 (2002)
72. Y. Liu, L. Cui, F. Guan, Y. Gao, N.E. Hedin, L. Zhu, H. Fong, "Crystalline morphology and polymorphic phase transitions in electrospun nylon-6 nanofibers" *Macromolecules*, **40**, 6283-6290 (2007)
73. L. Li, L.M. Bellan, H.G. Craighead, M.W. Frey, "Formation and properties of nylon-6 and nylon-6/montmorillonite composite nanofibers" *Polymer*, **47**, 6208-6217 (2006)
74. T.D. Fornes, D.R. Paul, "Crystallization behaviour of nylon 6 nanocomposites" *Polymer*, **44**, 3945-3961 (2003)
75. Homminga, B. Goderis, V.B.F. Mathot, G. Groeninckx, "Crystallization behavior of polymer/montmorillonite nanocomposites. Part III. Polyamide 6/montmorillonite nanocomposites, influence of matrix molecular weight, and of montmorillonite type and concentration" *Polymer*, **47**, 1630-1639 (2006)